Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

158. BAND, 1. HEFT

MIT 10 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 17. SEPTEMBER 1957)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1957

Z. anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für Analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 158 — **Inhaltsverzeichnis** — Heft 1

Originalabhandlungen — Seite

Khalifa, H., und **M. R. Zaki,** Fast Grey R. A., ein neues colorimetrisches Reagens. I. Teil. Spektrophotometrische Mikrobestimmung von Zirkonium. Mit 5 Textabbildungen 1

Wehber, P., und **W. Johannsen,** Chelatometrie. XIV. Der Eisen(III)-rhodanid-Indicator 7

Wehber, P., Chelatometrie. XV. Über neue p_M-Indicatoren. Vorläufige Mitteilung 10

Bakács-Polgár, E., L. Szekeres und **B. Láng,** Titration of AsO_4^{3-}-Ions with 0.1 M Magnesium Sulphate Solution in the Presence of Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+} Ions and some Other Foreign Substances 14

Tandon, J. P., und **R. C. Mehrotra,** Studies in Bivalent Chromium Salts. Part I. Standardisation of Chromous Solutions with Ferric and Cupric Salts, Using Visual Indicators 20

Saxena, R. S., Electrometric Studies on the Composition of Mercurous Thiosulphate Complexes. With 4 Figures in the text 24

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

158. BAND

MIT 103 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1957

Alle Rechte vorbehalten
Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages
ist es auch nicht gestattet, einzelne Beiträge oder Teile daraus
auf photomechanischem Wege (Photokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen
Springer-Verlag Berlin · Göttingen · Heidelberg
Printed in Germany

Druck: Wiesbadener Graphische Betriebe GmbH

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften

Inhalt des 158. Bandes

Originalabhandlungen

Seite

Alkemade, C. T. J., und **M. E. J. Jeuken,** Zur Frage des Aluminiumeinflusses auf die Calciumemission in der Flamme. Mit 3 Textabbildungen 401

Bakács-Polgár, E., L. Szekeres and **B. Láng,** Titration of AsO_4^{3-} Ions with 0.1 M Magnesium Sulphate Solution in the Presence of Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+} Ions and some Other Foreign Substances 14

Datta, S. K., and **P. Ghose,** Use of Organic Reagents in Inorganic Analysis. Part V. Paperchromatography of Some Metal Complexes of 1-Nitroso-2-hydroxy-3-naphtoic Acid. With 1 Figure in the text 347

Feigl, F., und **D. Goldstein,** Nachweis von primären Nitroparaffinen in der Tüpfelanalyse 427

Feigl, F., D. Goldstein und **R. A. Rosell,** Nachweis von Spuren Chlorid in Feinchemikalien 421

Flaschka, H., und **A. Soliman,** Triäthylentetramin (Trien) als analytisches Reagens. I. Allgemeines, Theorie und die photometrische Titration reiner Kupferlösungen. Mit 3 Textabbildungen 254

Gamsjäger, H., und **R. Reichert,** Zur Kenntnis der Abtrennung geringer Magnesiummengen von Eisen mit Ammoniumsulfid. Mit 1 Textabbildung 356

Geyer, R., und **K. Doerffel,** Maßanalytische Sulfatbestimmung in Wässern 418

Grau, R., und **A. Mirna,** Über die Bestimmung von Nitrit, Nitrat und Kochsalz in Fleischwaren und Laken. Mit 2 Textabbildungen 182

Hartkamp, H., und **H. Specker,** Papierchromatographische Kationentrennungen. II. Das chromatographische Verhalten von Metallchloriden im Laufmittelsystem Tetrahydrofuran-Wasser-Chlorwasserstoff. Mit 13 Textabbildungen 92

Hartkamp, H., und **H. Specker,** Papierchromatographische Kationentrennungen. III. Versuche zur formalen Berechnung von R_f-Funktionen. Mit 16 Textabbildungen 161

Khalifa, H., Fast Grey R. A. as a New Colorimetric Reagent. Part II. Spectrophotometric Microdetermination of Copper. With 4 Figures in the text 103

Khalifa, H., and **A. Farag,** Fast Grey R. A. as a New Colorimetric Reagent. Part III. Microdetermination of Vanadium. With 5 Figures in the text . 109

Khalifa, H., und **M. R. Zaki,** Fast Grey R. A., ein neues colorimetrisches Reagens. I. Teil. Spektrophotometrische Mikrobestimmung von Zirkonium. Mit 5 Textabbildungen 1

Láng, B., and **L. Tavaszy,** Titration of Amidopyrine in non Aqueous Solvents. With 2 Figures in the text 339

Lassner, E., und **H. Schlesinger,** Zur indirekten maßanalytischen Bestimmung des Molybdäns mit Äthylendiamintetraessigsäure 195

Maurice, M. J., Einige Beispiele der Verwendung statistischer Methoden in der analytischen Chemie 271

Maurice, M. J., Die Bestimmung des Gesamtschwefels in Viscose. Mit 1 Textabbildung 410

Meyer, S., und **O. G. Koch,** Maßanalytische Bestimmung von Arsen als Chinolinarsenmolybdat 434

Seite

Pfeil, E., A. Friedrich und **Th. Wachsmann,** Qualitative anorganische Analyse mittels Papierchromatographie, Trennungsgang der gebräuchlichen Kationen 429

Pfrengle, O., Die Papierchromatographie der kondensierten Phosphate. Mit 5 Textabbildungen 81

Runge, F., J. Behrends und **A. Ernst,** Diaryl-disulfimide als Urtitersubstanzen. Mit 5 Textabbildungen 266

Sansoni, B., und **L. Baumgartner,** Trennung von Phosphaten durch Papierelektrophorese. V. Hochspannungspapierelektrophorese kondensierter Phosphate und Metaphosphate. Mit 16 Textabbildungen 241

Sant, B. R., Ferricyanide-Iodometric Determination of Hydroxylamine . . 116

Sant, B. R., Iodometric Estimation of Cerium (IV) by Arsenious Oxide . . . 252

Saxena, R. S., Electrometric Studies on the Composition of Mercurous Thiosulphate Complexes. With 4 Figures in the text 24

Schulze, A., Schnellmethode zur Silberbestimmung in photographischem Material mittels Differentialtitration. Mit 3 Textabbildungen 192

Tandon, J. P., and **R. C. Mehrotra,** Studies in Bivalent Chromium Salts. Part I. Standardisation of Chromous Solutions with Ferric and Cupric Salts, Using Visual Indicators 20

Tandon, J. P., and **R. C. Mehrotra,** Studies in Bivalent Chromium Salts. Part II. Reduction of Dye-stuffs with Chromous Sulphate 189

Wehber, P., Chelatometrie. XV. Über neue p_M-Indicatoren. Vorläufige Mitteilung 10

Wehber, P., Chelatometrie. XVI. Die komplexometrische Nebeneinanderbestimmung von Eisen(III)- und Aluminiumionen 321

Wehber, P., und **W. Johannsen,** Chelatometrie. XIV. Der Eisen(III)-rhodanid-Indicator 7

Yamaguchi, Sh., und **T. Hori,** Magnetochemische und kristallographische Analyse der ferromagnetischen Oxyde mittels Elektronenbeugung. Mit 2 Textabbildungen 360

Ziegler, M., O. Glemser und **E. Preisler,** Zur photometrischen Bestimmung von Kobalt als Tributylammoniumhexarhodanokobaltat(II) 358

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Literatur (H. U. v. Vogel; Arbeitsvorschriften für das Pulfrich-Photometer) 30

Potentiometrische Bestimmung von Metallen als Sulfiden unter Verwendung von Indicatorelektroden aus natürlichen Mineralien (V. A. Kremer und E. I. Vail) 31

Konduktometrie in gut leitenden Lösungen (F. Spillner) 33

Entwicklung der Dead stop-Titrimetrie (J. T. Stock) 33

Verfahren zur schnellen Auswertung massenspektrometrischer Daten (B. K. Fritts und C. G. Peattie) 33

Untersuchungen über die qualitative anorganische Analyse (R. Belcher; R. Belcher und H. Weisz) 33

Qualitative Mikroanalyse durch Mikrokristallfällung (M. E. Steimetz) . . . 34

Verwendung der Ringofentechnilk (H. Weisz, H. Weisz und F. Scott) . . . 35

Reagentien aus den Heteropolysäuren von Molybdän und Wolfram (L. Vignoli, B. Cristau und A. Pfister) 35

Anreicherung von Spurenelementen auf biologischem und chemischem Wege (E. Bayer) 35

Mikrotitrationen mit Äthylendiamintetraessigsäure (H. Flaschka und F. Sadek) 36

Seite

Spektralphotometrische Bestimmung von äthylendiamintetraessigsaurem Natrium (O. Menis, H. P. House und I. B. Rubin) 36
Photometrische Bestimmung von Indicatorendpunkten (T. Higuchi, C. Rehm und Ch. Barnstein) 36
Verbesserte Endpunktsbestimmung bei jodometrischen Titrationen (B. Manohin, G. J. Kakabadse und M. M. Crowder; S. Suzuki und O. Aihara) . 37
Brasilin als Säure-Base-Indicator (J. Bitskei und P. Móritz) 37
Kaliumtetraborat als Urtitersubstanz der Acidimetrie (Ja. Ja. Sauka und Ja. K. Putnin) 38
Titerstellung einer benzol-methanolischen Kaliummethoxydmaßlösung (I. Gyenes) 38
Vanadometrische Bestimmung von Metallen in Form ihrer Dibromhydroxychinolate (V. Nazarenko und S. Ja. Vinkoveckaja; R. Berg und H. Küstenmacher; E. Gastinger; G. Bartelmus und F. Hecht) 38
Cer(IV)-di-(äthylendiamin)-sulfat als Reagens (B. Singh, S. Singh und H. Singh; B. Singh und S. Singh) 39
Dialkyl- und Diaryldithiophosphorsäuren als analytische Reagentien (A. I. Busev und M. I. Ivaniutin; A. I. Busev) 39
Anwendbarkeit des Karl-Fischer-Verfahrens zur Wasserbestimmung in Komplexverbindungen (Je. P. Zemljakova) 40
Potentiometrische und volumetrische Bestimmung von Peroxyden mit alkalischem Permanganat (I. M. Issa und H. Khalifa) 40
Photometrische Bestimmung von Elementen oder Gruppen, die sich nicht direkt photometrisch bestimmen lassen (W. J. Kirsten; W. J. Kirsten) . 41
Anwendung von Brenzcatechinsulfophthalein (Brenzcatechinviolett) in der colorimetrischen Analyse (M. Malát und V. Suk; M. Svach) 41
Verwendung anorganischer Komplexe für Farbreaktionen organischer Verbindungen (D. P. Biddiscombe und E. F. G. Herington; D. P. Biddiscombe und E. F. G. Herington) 42
Colorimetrische Bestimmung von Liganden über die Umsetzung ihrer Kobalt(III)-komplexe mit Redoxindicatoren (J. S. Hanker, I. Master, L. E. Mattison und B. Witten) 43
Spektrophotometrische Konstanten der Chelatkomplexe von 2,6-Bis-(4-phenyl-2-pyridyl)-4-phenylpyridin und 2,6-Bis-(6-phenyl-2-pyridyl)-4-phenylpyridin (A. A. Schilt und G. F. Smith; D. H. Wilkins und G. F. Smith) 43
Untersuchung der thermischen Zersetzung der Chelate von Scandium, Thorium, Uran(VI), Kupfer, Nickel, Lanthan und Eisen(III) mit 5,7-Dijod-8-hydroxychinolin (W. W. Wendlandt; W. W. Wendlandt) 44
Einige Eigenschaften des Di-β-naphthylthiocarbazons sowie seiner Wismut- und Nickelkomplexe (A. S. Gržegoževskij) 44
Abmessen von Lösungsmengen (G. Gorbach und A. Haack) 45
Flammenphotometrie (A. Steens-Lievens; W. Bunge und R. Neuber) . . . 117
Infrarotspektroskopie (H. W. Thompson; E. D. Black, J. D. Margerum und G. M. Wyman) 118
Spektralphotometer (R. J. Bartholomew, C. E. Dalgliesh und I. D. P. Wootton) 119
Automatisches potentiometrisches Titrationsgerät (L. Larsson und B. Hansen) 119
Elektrochemisches Verhalten verschiedener Metallelektroden bei potentiometrischen Titrationen mit Äthylendiamintetraacetat-Lösungen (B. N. Kabanov und L. Ja. Poljak) 120
Automatische Bestimmung und Aufzeichnung von Gewichtsveränderungen (C. Campbell und S. Gordon) 120
Mikrochemische Geräte (A. Steyermark, H. K. Alber, V. A. Aluise, E. W. D. Huffman, E. L. Jolley, J. A. Kuck, J. J. Moran und C. L. Ogg) 120
Pumpe zum Füllen einer Bürette mit luftempfindlichen Lösungen (W. R. Dunnavant) 120
Rührer zum Gebrauch unter Druck (V. R. Shellman und B. J. Magerlein) . 121

Seite

Destillationsapparatur aus Pyrexglas (Y. Berquin; H. H. Willard und O. B. Winter) . . . 121
Rotierende Destillationseinrichtung (J. E. Hawkins und W. A. Burris) . . . 121
Kontinuierlich arbeitender Extraktionsapparat (Ch. E. Pierce und E. R. Peterson; S. Wehrli) . . . 121
Viscosimeter mit konischen Platten (R. McKennell) . . . 121
Automatischer Federmechanismus zum schnellen Verschließen von Reagensgläsern (J. G. Kirchner und W. L. Stanley). Mit 1 Textabbildung . . . 122
Literatur (E. Beyer) . . . 199
Spektralanalyse (J. W. Kemp; A. N. Zajdel, N. I. Kalitejevskij, L. V. Lipis und M. P. Čajka; A. N. Zajdel, N. I. Kalitejevskij, L. V. Lipis, M. P. Čajka und Ju. I. Beljaev; Ju. I. Beljaev und A. N. Zajdel) . . . 199
Flammenphotometrie (S. Fukushima, M. Shigemoto, I. Kato und K. Otozai; S. Fukushima, K. Takahashi, S. Terasaka und K. Otozai) . . . 201
IR-spektrometrische Bestimmungen von Festkörpern in Kaliumbromidpreßlingen (S. E. Wiberley, J. W. Sprague und J. E. Campbell) . . . 202
Gaschromatographie (P. Chovin; D. H. Desty; H. M. Tenney und R. J. Harris; C. H. Deal, J. W. Otvos, V. N. Smith und P. S. Zucco) . . . 202
Papierchromatographie (H.-J. Mierau; J. Bouzková, M. Hejtmánek und I. Vavruch; P. Neuenschwander und R. J. Peltonen) . . . 205
Elektrochromatographische Trennung anorganischer Ionen (A. K. Majumdar und M. M. Chakrabartty; A. K. Majumdar und H. G. Mukherjee) . . . 205
Meßgefäß für p_H-Messungen (K. M. Richter) . . . 206
Verwendung und Mißbrauch von p_H-Messungen (I. Feldman) . . . 206
Coulometrie bei konstanter Spannung (G. L. Booman; G. L. Booman, W. B. Holbrook und J. E. Rein) . . . 206
Reproduzierbarkeit der verschiedenen Methoden zur Herstellung radioaktiver Präparate (G. K. Schweitzer und J. S. Eldridge) . . . 207
Extraktionsverfahren der radiometrischen Titration (I. M. Korenman, F. R. Šejanova, N. M. Mezina und M. I. Ostaševa) . . . 207
Metallfarbindicatoren (J. Körbl und R. Přibil; J. Körbl, E. Kraus, F. Jančík und R. Přibil; J. Körbl und R. Přibil; J. Körbl, R. Přibil und A. Emr; J. Körbl und R. Přibil) . . . 209
Anwendung nephelometrischer Messungen zur Bestimmung der Zusammensetzung von Metallchelaten (J. E. Land) . . . 210
Komplexometrische Titration zweiwertiger Metalle (J. Haslam, D. C. M. Squirrell und M. Heskins) . . . 210
Polarographie (J. A. Dean und H. A. Bryan; J. A. Dean und H. A. Bryan) . 211
Untersuchungen über die Mitfällung mit Eisen(III)-perjodat (L. Gordon und L. Ginsburg) . . . 212
Analytische Anwendung der durch Osmiumtetroxyd katalysierten Reaktion von Natriumarsenit mit Hexacyanoferrat(III) (F. Solymosi) . . . 212
Polarographische Analyse von Phenyl-2-oxin (G. Bocquet und R. A. Pâris; G. Bocquet und R. A. Pâris) . . . 213
Verbesserungen der qualitativen Schnellanalyse (A. Schleicher; A. Schleicher) . . . 362
Gasanalyse (E. Schulek, E. Pungor und J. Trompler) . . . 362
Röntgenfluorescenzanalyse von Pulvern mittels Matrixverdünnung (E. L. Gunn) . . . 362
Phosphorimetrie (R. J. Keirs, R. D. Britt jr. und W. E. Wentworth) . . . 363
Trennung von isomeren Metallkomplexen (M. Mori, M. Shibata und M. Nanasawa; E. L. King und R. R. Walter) . . . 363
Trennungsverfahren mit Hilfe von Ionenaustausch und Chelatbildung (L. Wünsch) . . . 364
Untersuchungen der Stabilität von Natriumtetraphenyloboratlösungen (S. S. Cooper) . . . 364
Thermogravimetrische Analyse komplexer Mischungen aus Hydraten (E. J. Griffith) . . . 364

Seite

Tetraäthylthiuramdisulfid als analytisches Reagens (J. Michal und J. Zýka; J. Michal und J. Zýka) 364
Resazurin und einige seiner Derivate als analytische Reagentien (E. Ružička) 365
Anwendungen von Jodmonochlorid in der Maßanalyse (J. Číhalík und Mitarb.; J. Číhalík und J. Růžička; J. Číhalík und K. Terebová; J. Číhalík und J. Voráček) 365
Amperometrische Titrationen mit Mercaptobenzthiazollösung (J. Číhalík und E. Kudrnovská-Pavlíková; J. Číhalík und E. Kudrnovská-Pavlíková; A. Liberti und E. Cervone) 367
Acidimetrische Titration in wasserfreier Essigsäure (I. M. Kolthoff und S. Bruckenstein; I. M. Kolthoff und S. Bruckenstein; S. Bruckenstein und I. M. Kolthoff) 367
Palladium-Wasserstoffelektroden als p_H-Indicatoren (J. P. Schwing und L. B. Rogers; C. Drucker). Mit 1 Textabbildung 368
Kontinuierlich arbeitende Ätherextraktionsapparatur (K. J. Jensen und R. W. Bane). Mit 1 Textabbildung 369

II. Analyse anorganischer Stoffe

Hochempfindliche Reaktion auf Wasserstoffperoxyd (I. L. Roich) 122
Trennung gewisser Alkali- und Erdalkalikationen durch Elektrochromatographie (G. H. Evans und H. H. Strain) 123
Kalium (A. S. Kozlov) 124
Papierchromatographische Bestimmungen von Kupfer (A. Lacourt und P. Heyndryckx) 124
3-Hydroxy-1,3-diphenyltriazin als Kupfer- und Nickelreagens und 3-Hydroxy-1-p-chlorophenyl-3-phenyltriazin als Titanreagens (N. C. Sogani und S. C. Bhattacharyya; N. C. Sogani und S. C. Bhattacharyya) . . . 125
Spektralphotometrische Magnesiumbestimmung (Ch. K. Mann und J. H. Yoe) 126
Amperometrische Titration von Zink, Kobalt und Kupfer mit Kaliumtetrarhodanomercurat(II) (V. A. Chadejev und A. I. Mirbadaleva; I. M. Kolthoff und H. C. van Dijk) 126
Cadmium (N. Tanaka. I. T. Oiwa und M. Kodama; R. N. Adams; I. M. Kolthoff) 127
Quecksilber (A. G. Morris) 128
Spektrophotometrische Bestimmung von Thallium (D. Peschanski) 128
Seltene Erden (G. Brunisholz und R. Cahen; G. Brunisholz und R. Cahen; E. M. Diskant; B. K. Preobraženskij, O. M. Lilova, A. N. Dobronravova und J. D. Teterin) 128
Germanium (Z. F. Šachova und R. K. Motorkina; R. K. Motorkina) 129
Trennung von Zirkonium und Hafnium (L. A. Niselson) 130
Phytinsäure zur Bestimmung von Thorium (D. I. R. Rjabčikov, V. K. Beljajeva und A. N. Jermakov) 131
Bestimmung sehr kleiner Mengen Nitrat, Nitrit und Hydroxylamin (N. S. Drozdov und A. K. Iskandarjan) 131
Photometrische Bestimmung von Phosphor (O. B. Michelsen) 132
Nachweis von Arsen (H. Vial de Sachy) 132
Vanadium (K. Kodama; Ju. V. Moračevskij und L. I. Beljajeva) 133
Abtrennung und nachfolgende Titration von Sulfat (J. S. Fritz, S. S. Yamamura und M. J. Richard) 133
Photometrische Bestimmung von Uran (P. Blanquet; J. H. Yoe, F. Will III und R. A. Black) 134
Halogenide (O. Menis, H. P. House und T. C. Rains; G. D. Nessonova und D. V. Turkovskaja; B. I. Leonov) 134
Mangan (A. R. Tourky, I. M. Issa und I. F. Hewaidy; I. M. Issa und Mitarb.; O. A. Songina und Z. B. Roždestvenskaja) 135
Farbreaktion auf zweiwertiges Kobalt (G. D. Nessonova und E. K. Pogosjanc) 136
Platinmetalle (N. K. Pšenicyn und O. M. Ivonina; R. C. Voter; Ch. V. Banks und H. Diehl; M. B. Bardin und Ju. S. Ljalikov; M. B. Bardin und Ju. S. Ljalikov; M. Bobtelsky und B. Mayer; M. Bobtelsky und B. Mayer; G. H. Ayres und W. T. Bolleter) 136

Seite

Spektralverfahren zur Bestimmung der isotopischen Zusammensetzung kleiner Mengen schweren Wassers (Ju. P. Doncov und A. P. Striganov) . 279
Photometrische Bestimmung von Wasserstoffperoxyd (P. Blanquet und G. Dalmai) 279
Chromatographie der Alkaliionen auf Asbestpapier (H. J. Arnikar und M. Chemla) 280
Gewichtsanalytische Bestimmung der Alkalimetalle in Form ihrer Fluoborate (I. G. Ryss und E. L. Nilus) 280
Empfindlichkeit und Spezifität der flammenphotometrischen Lithiumbestimmung (S. N. Poluektov, L. I. Kononenko und M. P. Nikonova) 281
Kupfer (I. L. Teodorovič und M. A. Andrejeva; I. L. Teodorovič und I. K. Leušina; E. Papafil, M. Papafil, R. Ralea und A. Kleinstein; J. Kinnuen und B. Merikanto) 281
Papierchromatographische Bestimmung von Spuren Silber und Quecksilber (T. E. Braun) 282
Beryllium (S. I. Gusev, V. I. Kumov und Je. V. Sokolova; S. I. Gusev und Mitarb.; J. Schubert, A. Lindenbaum und W. Westfall) 283
Magnesium (J. A. Dean und H. A. Bryan; J. A. Dean und H. A. Bryan) . . 283
Calcium (V. I. Kuznecov und V. A. Michailov; T. Ashizawa; G. P. Hildebrand und C. N. Reilley; R. W. Schmid und C. N. Reilley) 284
Zink (A. Lacourt und P. Heyndryckx; A. Lacourt und P. Heyndryckx; H. Flaschka; A. Lacourt und P. Heyndryckx) 285
Amperometrische Bestimmung geringer Mengen Quecksilber (II) mit Tetraphenylarsoniumchlorid (I. M. Kolthoff und R. A. Johnson; O. Menis, R. G. Ball und D. L. Manning) 286
Spektralphotometrische Bestimmung von Gallium mit Aluminon (É. Rinck und P. Feschotte; L. K. Bradacs, F. Feigl und F. Hecht; S. Lacroix) . . 286
Polarographisches Verfahren zur Bestimmung von Indium (N. V. Axelrud und V. B. Spivakowski) 287
Bestimmung von Cer(III) durch Titration mit Hexacyanoferrat(III)-lösung (G. W. Leonard, H. J. Keily und D. N. Hume) 288
Volumetrische Cyanidbestimmung mit Nickelsulfatlösung (K. S. Bhatki) . 288
Bestimmung von Germanium neben großen Mengen Silicium, Eisen, Arsen und anderen Elementen (Z. F. Šachova, R. K. Motorkina und N. N. Maltseva; W. A. Schneider jr. und E. B. Sandell) 288
Komplexometrisches Verfahren zur Zinnbestimmung (J. Jankovský) . . . 289
Colorimetrische Bestimmung von Di- und Triäthylzinnverbindungen (W. N. Aldridge und J. E. Cremer) 289
Polarographische Analyse von Blei, Kupfer und Zink (H. Funk und H. Schäfer) 290
Zirkonium (W. W. Wendlandt; W. W. Wendlandt) 290
Neue Farbreaktion auf Hydrazin (G. Ja. Vanag und M. A. Mackanova) . . 290
Trennung von Ortho-, Pyro- und Triphosphat (O. T. Quimby und H. W. McCune; H. J. Weiser jr.; J. Beukenkamp, W. Rieman III und S. Lindenbaum; J. Crowther; J.-P. Ebel; E. Karl-Kroupa, B. Raistrick, F. J. Harris und E. J. Lowe) 291
Bestimmung des Protactinums (I. E. Starik, A. P. Ratner, M. A. Pasvik und L. D. Šeidina) 291
Bestimmung kleiner Mengen Thiosulfat in Gegenwart anderer Schwefelsäuren (J. B. Risk und J. D. H. Strickland) 291
Colorimetrische Bestimmung von Sulfat (R. J. Bertolacini und J. E. Barney II) 292
Fluor (H. Balłczo und H. Schiffner; H. Balłczo und H. Schiffner) 292
Trennung von Fluorid und Phosphat (I. Zipkin, W. D. Armstrong und L. Singer) 293
Coulometrische Jodbestimmung (J. J. Lingane, C. H. Langford und F. C. Anson) 293
Eisen (A. J. Fenton jr. und N. H. Furman; C. N. Reilley, R. A. Adams und N. H. Furman; N. Bett, W. Nock und G. Morris; J. S. Parsons, W. Seaman und R. M. Amick; M. Grat-Cabanac) 294

Seite

Analyse der Ferrate (VI) (Z. Valtr, J. Toušek und A. Touškova; J. M. Schreyer, G. W. Thompson und L. T. Ockermann; R. Scholder, H. v. Bunsen, F. Kindervater und W. Zeiss) 294
Kobalt (S. P. Ghosh und H. M. Ghose) 295
Farbreaktionen mit β-Naphthochinolin zum Nachweis von Kobalt, Wismut und anderen Metallen (R. B. Golubcova) 295

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Kohlenstoff, Wasserstoff (M. Jureček und M. Nepraš; M. Jureček; W. Zimmermann; B. Bobrański; F. E. Charlton; G. Ingram; R. Belcher und G. Ingram; R. N. McCoy und E. L. Bastin; W. H. Throckmorton und G. H. Hutton; R. Belcher und G. Ingram; N. V. Sokolova; M. O. Koršun und N. S. Ševeleva). Mit 1 Textabbildung 213
Stickstoff (K. Hozumi und S. Kinoshita; K. Hozumi, K. Imaeda und S. Kinoshita; H. Gysel) 216
Direkte Sauerstoffbestimmung in fluorhaltigen organischen Verbindungen (L. Mázor; L. Mázor) 217
Mikrobestimmung von Schwefel in organischen Verbindungen (A. S. Inglis; J. S. Fritz und S. S. Yamamura; A. S. Inglis) 218
Halogene (T. Mitsui und H. Sato; H. W. Safford und G. L. Stragand; N. P. Volynskij, G. D. Galpern und I. K. Čudakova; T. S. Ma und J. Gwirtsman; R. Mavrodineanu und J. Gwirtsman; R. Mavrodineanu und J. Gwirtsman; R. Wickbold; P. B. Sweetser; H. E. Freier, B. W. Nippoldt, P. B. Olson und D. G. Weiblen). Mit 1 Textabbildung 218
Siliciumbestimmung in siliciumorganischen Verbindungen (A. P. Kreškov, S. V. Sjavcillo und V. T. Šemjatenkova) 221
Untersuchung des thermischen Zerfalls von Silberpermanganat (V. Šatava und J. Körbl; J. Körbl) 222
Apparatur für die Zerstörung organischer Substanzen (J. Pien). Mit 1 Textabbildung 222
Mikro- und Halbmikrobestimmung von Stickstoff (N. E. Gelman und M. O. Koršun) 438
Arsenometrische Bestimmung von Ammoniak (L. Szekeres und Á. Kellner; Á. Kellner, C. Szabó und L. Szekeres) 438
Bestimmung von Schwefel (R. Ottosson und O. Snellman; S. Paulson; W. Schöniger; H. Wagner; J. S. Fritz und S. S. Yamamura; H. Wagner und F. Bühler; W. Schöniger; M. Večeřa und L. Synek; M. Večeřa) 439
Gleichzeitige Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Fluor (L. Mázor; M. O. Koršun, N. E. Gelman und K. I. Glazowa). Mit 1 Textabbildung 440

2. Qualitative und quantitative Analyse

Anwendung von Ionenaustauschern in der organischen Analyse (M. Večeřa und K. Friedrich) 223
Azotometrische Bestimmung von Methoxylgruppen (K. Takiura, Y. Takino und S. Harada; A. Elek) 223
Bestimmung der C=C-Bindung (B. Buděšínský) 223
Potentiometrische Titration von Hydroperoxyden und Persäuren in wasserfreiem Äthylendiamin (A. J. Martin) 224
Polarographische Bestimmung von Vinylacetat (S. Usami) 224
Reaktion aliphatischer Amine mit salpetriger Säure (D. Shimoe; D. Shimoe) 224
Chromatographische Trennung und Identifizierung von Aminen (M. Večeřa und J. Gasparič; K. Macek und Mitarb.) 225
Bestimmung aliphatischer Amine (H. M. Hershenson und D. N. Hume) . . 225
Acidimetrische Bestimmung primärer aliphatischer Amine (J. B. Johnson und G. L. Funk) 226

Seite

Bestimmung aliphatischer und aromatischer Amine (A. F. Jevinš und E. Ju. Gudriniece; W. Rüdorff und H. Zannier; A. F. Jevinš und E. Ju. Gudriniece) 226
Verteilungschromatographie von quaternären Ammoniumverbindungen (I. Garcia und J. Couerbe) 227
Papierchromatographische Trennung aliphatischer Aldehyde und Ketone (J. Gasparič und M. Večeřa; M. Večeřa und J. Gasparič; E. C. Bate-Smith und R. G. Westall) 227
Photometrische Bestimmung von Aceton und einigen anderen Metylketonen (V. Šedivec; J. Adachi) 228
Analyse der Gemische von Aceton, Butanol und Äthanol (B. M. Nachmanovič und N. A. Prjanišnikova) 229
Nachweis geringer Mengen organischer Säuren (H. Ng, A. D. Webb und R. E. Kepner; R. M. Ikeda, A. D. Webb und R. E. Kepner; J. G. Kirchner, A. N. Prater und A. J. Haagen-Smit) 229
Nachweis von Mikromengen an Ameisensäureestern neben anderen Säureestern (O. A. Guagnini und E. E. Vonesch) 230
Bestimmung von Säurechloriden bei Gegenwart freier Carbonsäuren und Chlorwasserstoff (C. R. Stahl und S. Siggia) 230
Bestimmung organischer Disulfide (C. R. Stahl und S. Siggia) 231
Quantitative Trennung und Bestimmung von Glykolgemischen (H. M. Rosenberger und C. J. Shoemaker; E. W. Dean und D. D. Stark; R. Sargent und W. Rieman III; R. Sargent und W. Rieman III) 231
Polarographische Bestimmung der Oxydationsgeschwindigkeit epimerer offenkettiger Glykole (P. Zuman, J. Sicher, J. Krupička und M. Svoboda) 232
Verteilungschromatographie eines Gemisches von Mono-, Di- und Triäthanolamin (D. A. Vjachirev und Ju. N. Sulojev) 233
Papierchromatographische Trennung von Cholin und Acetylcholin (M. R. Tulus; H. M. Bregoff, E. Roberts und C. C. Delwiche; P. Marquardt, H. Schumacher und G. Vogg) 233
Spektrophotometrische Bestimmung von Zuckern (T. E. Timell, C. P. L. Glaudemans und A. L. Currie) 233
Colorimetrische Bestimmung von Zuckern auf Papierchromatogrammen (J. B. Pridham) 234
Chromatographische Trennung von Zuckern (J. W. Dieckert und N. J. Norris; J. W. Dieckert und R. Reiser; S. Mukherjee und H. C. Srivastava) . . . 234
Photocolorimetrische Mikrobestimmung von Lactose und Saccharose nebeneinander (M. N. Tulčinskij) 235
Anwendungsbeispiele der UR-Spektroskopie in der Zuckerchemie (D. H. Whiffen) 235
Nachweis von Desoxyzuckern auf Papierchromatogrammen (M. Pöhm und R. Weiser) 235
Anilinacetat-Furfurolverfahren zur Bestimmung von Pentosen (R. E. Reeves und J. Munro; J. N. Davidson und C. Waymouth; A. Borrow und E. G. Jefferys) 236
Polarographische Bestimmung von Benzol neben seinen Homologen (V. Šedivec; A. S. Landry) 236
Bestimmung von Arylamiden der 3-Hydroxy-2-naphthoesäuren und verwandter Verbindungen (E. H. Daruwalla und N. F. Desai) 237
Bestimmung von Phenolen durch Hochfrequenztitration (K. J. Karrman und G. Johansson; W. J. Blaedel und H. V. Malmstadt) 237
Direkte Titration von Oxiransauerstoff (A. J. Durbetaki; A. J. Durbetaki) 238
Papierchromatographischer Nachweis von Galakturon- und Glucoronsäuren (M. Gee und R. M. McReady; N. Abdel-Akher und F. Smith) 441
Abtrennung neutraler Polysaccharide (S. A. Barker, M. Stacey und G. Zweifel) 442
Gaschromatographische Trennung der Aromaten von gesättigten und olefinischen Kohlenwasserstoffen (J. R. Andersen und K. H. Napier) . . . 442

Seite

Bestimmung organischer Substanzen nach der Chrom(II)-chloridmethode (R. S. Bottei und N. H. Furman; R. S. Bottei und N. H. Furman; N. H. Furman und R. S. Bottei) 443
Colorimetrische Verfahren zur Bestimmung einiger aromatischer Amine und ihrer Derivate (B. N. Afanasiev und A. I. Kruževnikova) 443
Identifizierung von Benzidin und seinen Isomeren (M. Večeřa; J. Gasparič, J. Petránek und M. Večeřa) 444
Anwendung der Methode der Gegenstromverteilung zur quantitativen Analyse von Isomerengemischen (V. M. Bajkina und A. S. Chochlov; A. S. Chochlov und V. M. Bajkina) 444
Amperometrische Titration von Dodecylpyridiniumbromid mit Natriumdodecylsulfat (N. Tanaka und R. Tamamushi) 445

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Festigkeitsprüfgerät für Lebensmittel (N. Wolodkewitsch; T. Grünewald) . 295
Polarographische Zinnbestimmung in Nahrungsmitteln (J. Markland und F. C. Shenton; E. M. Godar und O. R. Alexander; A. W. Owe) 296
Bestimmung der flüchtigen Säure im Wein (K. Woidich; E. Bohm; K. Woidich) Mit 1 Textabbildung 296
Papierchromatographische Bestimmung der Säure- und Zuckerarten als Grundlage für die Auslese auf Wohlgeschmack bei Obst, Beerenobst und Gemüse (C. Jordan, F. Korte und R. v. Sengbusch) 297
Papierchromatographische Analyse von Carbonsäureestergemischen (E. Bayer und K. H. Reuther; E. Bayer und K. H. Reuther) 298
Spezifischer Nachweis von Monobromessigsäure (K. Woidlich, L. Schmid und H. Gnauer; T. v. Fellenberg) 299
Bestimmung reduzierender Zucker und Rohrzucker in Pflanzen und Nahrungsmitteln (R. S. Shallenberger und G. R. Moores) 300
Papierchromatographische Bestimmung von Glucose in Zuckergemischen oder in Honig (E. J. McDonald; M. Somogyi) 300
Nachweis der γ-Aminobuttersäure in Weizen- und Roggenkeimen (M. Rohrlich und R. Rasmus; K. V. Giri und N. A. N. Rao) 301
Bestimmung des Trockensubstanz- und Stärkegehalts von Kartoffeln (A. Metzger; L. Gisiger und A. Metzger) 301
Bestimmung der Mehlqualität (J. Pomeranz und C. Lindner; J. Pomeranz und C. Lindner) 302
Papierelektrophoretische Kennzeichnung von Milchprodukten (R. Schober und H. F. Hetzel; F. Turba und H. J. Enenkel) 303
Milchproteinbestimmung (R. Schober und H. F. Hetzel; R. Schober und H. F. Hetzel; W. Seitz und W. Eberhard) 303
Bestimmung des Lysingehaltes in Milch und Milchprodukten (R. Schober und I. Prinz; F. Sanger) 304
Bestimmung des Fremdwassergehaltes in geronnenen Milchproben (J. Effern; J. Effern; A. Beckel; E. Bohm) 305
Wassergehaltsbestimmung in Butter (G. Schwarz) 305
Verwendung der Thiobarbitursäuremethode für die Feststellung oxydativer Veränderungen in der Butter (E. Černá, J. Mašek und M. Vedlich) . . . 305
Wassergehaltsbestimmung von Butter in Abhängigkeit von der Arbeitsweise mit und ohne Verteilungsmitteln (A. Seuss, F. Kiermeier und F. J. Brunner) 306
Bestimmung von Diacetyl in Butter (M. Brogioni; M. Brogioni) 307
Jodometrische Verfahren zur Bestimmung der Peroxydzahl in Speiseölen (H. Hadorn, K. W. Biefer und H. Suter; C. Franzke; H. Hadorn und R. Jungkunz; D. H. Wheeler) 307
Nachweis von Sojabohnenöl (K. W. Biefer und H. Hadorn) 308

Seite

Bestimmung des Eiweißgehaltes von Fleisch und Leber (S. N. Mitra; S. N. Mitra) 309
Schnellmethode zur Bestimmung flüchtiger Säuren und Basen in Fischfleisch (T. Tomiyama, A. A. Da Costa und J. A. Stern) 309
Bestimmung der Ranzidität in Fischereiprodukten (T. C. Yu und R. O. Sinnhuber; H. I. Kohn und M. Liversedge) 309
Colorimetrische Bestimmung kleinerer Mengen Nitrit in Fischmehl (R. Seibold; H. Zimmer) 310
Polarographische Bestimmung von Kupfer in Tomatenmark (H. W. Ardelt, K. Rauscher und P. H. Opel) 311
Bestimmung des Schärfegrades von Cayennepfeffer (J. I. Suzuki, F. Tausig und R. E. Morse) 311
Nachweis von Dulcin in Lebensmitteln (J. Deshusses und P. Desbaumes) . . 312
Mikrobiologisches Verfahren zum unspezifischen Nachweis von Konservierungsmitteln in Marmelade (M. J. Bernaerts; D. A. A. Mossel) . . . 312
Schalenbestimmung im Kakao (G. Josephy; G. Josephy; M. Wagenaar) . . 313
Spektrophotometrische Analyse von Vitamin B_1 (W. Lhoest) 314
Verbesserte mikrobiologische Methode zur Bestimmung von Pantothensäure mit Lactobacillus casei (M. F. Clarke; E. C. Roberts und E. E. Snell; M. F. Clarke) 315
Papierchromatographische Verfahren für die Lebensmittelkontrolle (J. Peltzer) 445
Bestimmung des Bleigehalts von Trockenhefe (E. Burger) 446
Fremdfettnachweis in Schokoladen (L. Acker und M. Lenz; A. Purr; J. Großfeld; M. Potterat und H. Eschmann) 447
Nachweis von synthetischen Aromen, Zichorie und Karamelstoffen in Kaffee-Extrakten (H. van den Dool; G. Séris) 447
Bestimmung von Farbstoffen durch Extraktion und Chromatographie auf Tonerde (M. Mottier; M. Mottier und M. Potterat; W. Matthias; E. Schwerdtfeger) 447
Xanthindehydrasebestimmung in Milch (F. Kiermeier und K. Vogt) 448
Analyse synthetischer sauerstoffhaltiger Carotinoide (O. Isler, S. Nobile und P. Zeller) 449
Vitamine (I. Antener; H. C. Heinrich und R. G. von Heimburg; W. H. C. Shaw, J. P. Jefferies und T. E. Holt; W. H. C. Shaw und J. P. Jefferies; C. H. Nield, W. C. Russell und A. Zimmerli) 449

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Literatur (F. W. Haywood, A. A. R. Wood; K. E. Langford) 45
Atmosphärische Luft (G. A. Sergeant, B. E. Dixon und R. G. Lidzey; B. W. Nordlander; L. A. Mochov und A. V. Demidov; A. A. Beljakov; M. D. Thomas, J. A. MacLeod, R. C. Robbins, R. C. Goettelman, R. W. Eldridge und L. H. Rogers; B. E. Saltzman) 46
Analyse von Edelgasgemischen (S. C. Saxena; B. N. Srivasta und S. C. Saxena; V. G. Kannuluik und L. H. Martin) 48
Bestimmung der Kohlenstofffluoride in den Anodengasen des Aluminiumbades (V. P. Mašovec und H. L. Zacharov) 48
Bestimmung geringer Kohlenoxydmengen in gasförmigen Kohlenwasserstoffen (K. H. Nelson, M. D. Grimmes, D. E. Smith und B. J. Heinrich). 48
Wasseruntersuchung (W. A. Moore und M. B. Ettinger; O. Gübeli; A. B. C. M. — S. A. C. Committee; E. V. Mills; Y. Mizutani; Gy. Almássy und M. Zs. Kávai; Gy. Almássy und M. Zs. Kávai; G. P. Happ, D. W. Stewart und H. C. Cooper; E. M. Sallee, J. D. Fairing, R. W. Hess, R. House, P. M. Maxwell, F. W. Melpolder, F. M. Middleton, J. Ross, W. C. Woelfel und P. J. Weaver). Mit 1 Textabbildung 49
Qualitative und quantitative Bestimmung von Legierungskomponenten mit Hilfe der Röntgenstrahlfluorescenz (C. Sautier). 53

Seite

Photometrische Bestimmung von Wismut in metallurgischen Erzeugnissen (J. Kinnunen und B. Wennerstrand; J. Kinnunen und B. Wennerstrand) 53
Bestimmung des Urangehaltes von metallurgischen Legierungen (G. W. C. Milner und J. W. Edwards; A. Bacon und G. W. C. Milner) 54
Anwendungen der spektrochemischen Verfahren zur Herkunftsbestimmung von Funden metallischer Gegenstände aus vorgeschichtlicher Zeit (J. Derkosch, F. X. Mayer und H. Neuninger) 54
Qualitative elektrometrische Analyse von Oxydationsanlaufschichten auf Kupfer (F. Bouillon, J. Piron und M. de Lil) 55
Photometrische Bestimmung von Kupfer in Bronzen, Stählen, Legierungen, Erzen und Mineralen (A. J. Blair und D. A. Pantony; A. J. Blair und D. A. Pantony) 55
Bestimmung von Sauerstoff in Metallen (Kupfer, Nickel, Kupfer-Molybdänlegierungen) (A. K. Babko, A. I. Volkova und O. F. Drako; A. K. Babko, K. E. Klejner und L. V. Markova) 56
Flammenphotometrische Bestimmung von Natrium in Aluminium-Kupferlegierungen (H. F. Hourigan und J. W. Robinson) 56
Colorimetrische Schnellbestimmung von Aluminium in Aluminium-Kupferlegierungen (M. C. Steele und L. J. England) 57
Colorimetrische Bestimmung des Siliciums in Siluminen (V. N. Tolmačev und L. A. Zatučnaja; G. V. Potter) 57
Titan und Titanlegierungen (H. J. G. Challis und J. T. Jones; H. V. Malmstadt, E. R. Fett und J. D. Winefordner; N. H. Furman und G. W. Low jr.; D. K. Banerjee) 57
Bestimmung kleiner Wismutgehalte in Legierungen auf Chrom-Nickelbasis (V. I. Kuznecov und L. I. Papušina; V. I. Kuznecov) 59
Eisen, Stahl (J. P. Pagliassotti; J. P. Pagliassotti und F. W. Porsche; K. Speight und G. M. Gill; H. Lilie und B. Sturzebecher; W. Werz und A. Neuberger; A. Neuberger und E. Schöffmann; A. Zörner, E. Krath und H. Feucht; W. Koch und H. Malissa; W. Schmidts und D. Baasch; W. Wepner; W. Wepner; E. I. Fogelson und F. S. Kazačkova; Ja. A. Kljačko und M. M. Šapiro; P. F. Agafonov; F. G. Žarovskij und E. F. Gavrilova; J. P. McKaveney und H. Freiser; M. Kapron und P. Hehman; D. Salyer und T. R. Sweet; D. Salyer und T. R. Sweet; K. Theurer und T. R. Sweet) 60
Anwendung von Dinatriumdihydrogenäthylendiamintetraacetat im Eisenhüttenlaboratorium (H.-L. Wengler und W. Ausel) 65
Spektrochemische Analysen von Nickellegierungen (E. K. Jaycox und B. E. Prescott) 66
Bestimmung von 0,001—0,005% Kohlenstoff in gereinigtem Schwefel (F. Fehér und K.-H. Sauer; W. Koch und H. Malissa) 66
Bestimmung kleiner Chlormengen in Zink- und Cadmiumelektrolyten (S. I. Ivanova und P. N. Kovalenko) 67
Analyse von Beizbädern für Aluminium (F. Nesh und E. C. Haas) 67
Analyse von Eisenbeizlösungen (K. Mukaewaki) 67
Bestimmung der Wassergehalte von rauchender Salpetersäure (L. White jr. und W. J. Barrett) 67
Explosivstoffe (J. Grodzinski; W. W. Becker) 68
Bestimmung der organischen Substanz in Böden oder organischen Düngerproben (L. Török; D. D. van Slyke und J. Folch; R. M. McCready und W. Z. McHassid) 69
Bestimmung von Spuren Wolfram und Molybdän im Boden (A. A. North) . 69
Schnellmethode zur Bestimmung des Nitratstickstoffes im Dünger (R. M. Engelbrecht und F. A. McCoy) 70
Apparat zur schnellen mechanischen Extraktion von Pflanzenstoffen (K. Vukov) 70
Verbesserung der colorimetrischen Bestimmung des Insecticides Gusathion (O. Wollenberg; O. Wollenberg und G. Schrader) 70

Seite

Analyse von Tabakrauch (D. A. Buyske, P. Wilder jr. und M. E. Hobbs; D. A. Buyske und Mitarb.; G. B. Corcoran; A. S. Keston, S. Underfriend und M. Levey; D. A. Buyske, J. M. Flowers jr., P. Wilder jr. und M. E. Hobbs; D. A. Buyske und Mitarb.; R. J. Philippe und M. E. Hobbs; J. S. Osborne, S. Adamek und N. E. Hobbs) 71

Bodenuntersuchung (P. Pfeffer; B. M. Tucker; P. Vageler und F. Alten; A. Mehlich; J. van der Spek und J. Ten Have; D. J. van Hissink; P. Gunhold und H. Schüller; P. Schachtschabel; C. Stapp und C. Wetter; K. C. Berger und E. Truog; F. W. Müller; H. Baron; G. Gettkandt) 238

Wasseruntersuchung (J. Proszt und K. Györbíró; K. Györbíró, L. Poós und J. Proszt). Mit 1 Textabbildung 315

Thalliumbestimmung in Silicaten (V. I. Kuznecov und G. V. Mjasojedova) . 316

Methoden der Mikrovakuumschmelze zur Bestimmung von Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff in Metallen (E. Booth, F. J. Bryant und A. Parker; J. N. Gregory, D. Mapper und J. A. Woodward) 370

Bestimmung von Sauerstoff und Stickstoff in Lanthan (D. T. Peterson und D. J. Beerntsen) 370

Bestimmung von Zinn in Kupferlegierungen (F. K. Bischitzky) 370

Turbidimetrische Bestimmung von Spuren Zinn in Raffinadekupfer (Ch. M. Dozinel und H. Gill) 371

Bestimmung von Eisen in Rein- und Elektrolytkupfer (Ch. M. Dozinel und H. Gill) 372

Polarographische Aluminiumbestimmung in Zink-Spritzgußlegierungen (J. A. Page, D. H. Simpson und R. P. Graham) 372

Bestimmung von Zink in Aluminiumlegierungen (A. M. Amin) 372

Mikrobestimmung von Arsen und Antimon in hochgereinigtem Germanium oder in Germaniumdioxyd (H. Gotô und Y. Kakita; E. Sudô; H. Gotô und Y. Kakita; H. Gotô und Y. Kakita) 373

Bestimmung von geringen Bleimengen in Zinn und Zinnlegierungen (K. Ota und S. Mori) 373

Schnellbestimmung von Chlorid in Titanschwamm (A. R. Gahler und G. Porter; J. C. Warf und Mitarb.; C. D. Susano, J. C. White und J. E. Lee) 374

Spektrophotometrische Bestimmung von Vanadium in Titantetrachlorid und in Titanlegierungen (W. H. Owens, Ch. L. Norton und J. A. Curtis) . 374

Eisen, Stahl (Y. Kakita und Y. Yokoyama; J. L. Kassner und M. A. Ozier; J. Gremminger und L. Piatti; J. B. Lear und M. G. Mellon; J. M. Kruse und M. G. Mellon; D. G. Stern) 374

Bestimmung sehr kleiner Bormengen in Nickel (R. C. Chirnside, H. J. Cluley und P. M. C. Proffitt) 376

Schnellbestimmung von Eisen in Produkten der Kobaltgewinnung (L. M. Gindin und E. F. Kouba) 377

Schnellbestimmung von Nickel in metallischem Kobalt, Kobaltoxyd oder -hydroxyd (L. M. Gindin und E. F. Kouba) 377

Polarographische Bestimmung von Kupfer, Zink, Blei und Cadmium in Erzen, Staub aus Röst- und Schmelzöfen, Konzentraten und ähnlichem (A. I. Ljach, E. V. Lisicina und S. N. Šisterova) 378

Kupfer- und Molybdänbestimmung in Mineralien, in Molybdänkonzentraten und in Ferromolybdän (G. Spacu und C. Gheorghiu; G. Spacu und J. Dick; G. Bălănescu) 379

Amperometrische Titration von Gold mit Hydrochinonlösung (L. S. Reišachrit und N. S. Suchobokova) 380

Spektralanalytische Bestimmung von Beryllium in Erzen und Mineralien (V. M. Alekseeva und A. K. Rusanov; A. K. Rusanov und V. M. Alekseeva) 380

Bestimmung von Germanium in Erzen (H. Gotô und Y. Yokoyama) 380

Schnelle Bestimmung von Uran in Erzen (H. J. Seim, R. J. Morris und D. W. Frew) 381

Bestimmung von Uran in akzessorischen Mineralien (I. E. Starik, L. Ja. Atrašenok und A. Ja. Krylov) 382

Seite

Bestimmung von Fluor mit dem Alizarin-Zirkoniumkomplex bei Gegenwart von Phosphationen (R. Vigier) 382
Bestimmung des Eisen(II)-gehaltes von Chromit oder anderen Spinellen (G. E. Seil; N. Goswami; A. V. Sheim) 383
Eisenbestimmung in Erzen und Schlacken (P. H. Scholes) 383
Titanbestimmung in Alkalichloridschmelzen (S. F. Belov und D. N. Ivanova; H. Gotô und S. Takeyama; E. G. Tabakova und Z. V. Solov'eva). Mit 1 Textabbildung 383
Bestimmung von Öl in Industrielösungen von Ammonsalpeter (M. M. Korosteleva, S. I. Kričmar, E. A. Kopylova und A. K. Korotyč) 384
Bestimmung kleinster Kupfergehalte in Germaniumdioxyd (H. Baba) . . . 385
Bestimmung kleiner Phosphorpentoxydgehalte in Polyvanadaten (V. Fleps und J. Inczédy; L. Erdey, V. Fleps und E. Bodor) 385
Borbestimmung in Emaillen und Glasuren (J. Trentelman und A. van Velthuijsen) 385
Bestimmung von Natrium und Kalium in Gläsern (N. K. Ščipakina, Je. M. Nemirovskaja und M. M. Senjavin; J. Bregman und Y. Murata) 386
Mikrobestimmung von Stickstoff in Kohlen nach Kjeldahl (M. Dermelj und L. Strauch; A. E. Beet) 386
Erdöl und Erdölprodukte (H. S. Knight und S. Groennings; B. J. Mair, W. J. Marculaitis und F. D. Rossini; S. R. Sergienko, P. N. Galič, N. A. Izmailov und L. L. Spivak; S. R. Sergienko, N. A. Izmailov, L. L. Spivak und P. N. Galič; E. A. Timofeeva, V. M. Kleimenova und T. P. Dobrynina; H. D. Halpern; S. R. Sergienko, P. N. Galič und L. L. Spivak; S. R. Sergienko, N. A. Izmailov, L. L. Spivak und P. N. Galič; T. D. Callinan, R. M. Roe und J. B. Romans; M. E. Griffing, A. Rozek, L. J. Snyder und S. R. Henderson; G. R. Bond jr. und C. G. Harriz; R. D. Obolencev ,B. V. Aivasov und A. A. Ratovskaja; B. H. Eccleston, M. Morrison, und H. M. Smith; F. W. Chapman jr. und R. M. Sherwood; L. M. Liggett; J. G. Bergmann und J. Sanik jr.; L. Granatelli) 387
Bestimmung von beigemischten Propylenderivaten im Äthylenoxyd und dessen Umwandlungsprodukten (V. S. Etlis und S. L. Belenkaja) 394
Bestimmung von Harnstoff-Formaldehydharz in Anstrichstoffen (M. H. Swann und G. G. Esposito) 395
Abtrennung und Bestimmung von Kupfer als Kupfer(I)-rhodanid in metallurgischen Produkten (E. C. Stathis; L. E. Rivot) 450
Jodometrische Siliciumbestimmung (R. M. Veicman) 451
Jodometrische Zirkoniumbestimmung in Erzen (Ju. A. Černichov und G. I. Kučmistaja) 452
Kaliumbestimmung in Schießpulver (J. Havíř und J. Vřešťál) 453
Analyse von Gemischen aus Kaliumperchlorat-Aluminium-Bariumnitrat (V. D. Hogan, S. Gordon und C. Champbell; S. Gordon und C. Campbell) 454
Analyse von Nitroguanidinsprengstoffen (J. O. Watts und H. Stalcup) . . . 454
Schnellmethode zur Bestimmung des Nitratstickstoffgehalts in Nitraten, Nitrocellulosen und in Sprengstoffen (S. Sandi und G. Flanquart) 454
Bestimmung von Wasser in Methan- und Äthanthiol (G. Matsuyama) . . . 455
Bestimmung kleinster Mengen Wasser in Essigsäure (S. Bruckenstein) . . . 455
Potientiometrische Titration von Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA) mít Quecksilber(II)-salz (J. Polčin) 456
Bestimmung von Verunreinigungen in technischem Benzylchlorid (S. K. Freeman) 456
Colorimetrische Bestimmung von α-Naphtol in β-Naphtol und von Bestandteilen des technischen Metaparakresols (L. Nicolas und R. Burel) 457
Colorimetrische Bestimmung von 1-Naphtol in Aluminiumseifen (S. Sass, J. J. Kaufman und J. Kierman) 457
Nachweis von oberflächenaktiven Alkylarylsulfonaten (M. J. Rosen und G. C. Goldfinger) 458
Bestimmung der aktiven Komponente in Reinigungsmitteln (L. U. Ross und E. W. Blank) 458

Seite

Nachweis von oberflächenaktiven quaternären Ammoniumverbindungen in Kaltwellpräparaten (G. T. Walker und F. Hirsch; M. E. Auerbach) . . 458
Bestimmung von Harzsäuren in Gemischen (Å. Lindner und V. Persson; Å. Linder und V. Persson) 459
Anwendung der Flammenspektrophotometrie zur Analyse im pflanzlichen Bereich (M. Pinta und C. Bove) 459

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Bestimmung von kleinen Kupfer- und Zinkmengen in Injektionslösungen von Caseinhydrolysaten (B. Kakáč, M. Šmíd und R. Přibil) 73
Komplexometrische Quecksilberbestimmung (N. Iritani, T. Tanaka und E. Sakai) 73
Bestimmung von Fluorid in Arzneimitteln (E. H. Vogelenzang) 73
Anwendung der Schaumkraftzahl zur Beurteilung von Zahnreinigungsmitteln (O. Meyer; H. Wehle) 74
Bestimmung des Gehaltes an ätherischem Öl in Kamillenblüten (H. Dorn und A. Götz) 74
Polarographische Choralbestimmung (J. Barlot und C. Albisson) 74
Bestimmung von Nitrofurfurylidenaminohydantoin in Furadantintabletten (J. Blažek) 75
Barbitursäurederivate (L. Levi und Ch. E. Hubley; J. J. L. Zwikker; C. J. Umberger und G. Adams; C. Stainier, Ch. Lapière und S. de Tiège-Robinet; A. S. Curry; P. M. G. Broughton; M. A. Robles; F. Lüdy-Tenger) 75
Konduktometrische Titration von Sulfonamiden in nichtwäßriger Lösung (C. Gh. Macarovici) 78
Bestimmung von Nipagin und anderen Estern der p-Hydroxybenzoesäure (A. Leandro-Montes) 78
Chromatographische Bestimmung von Menthol in Pfefferminzöl (S. K. Hamarneh, M. I. Blake und C. F. Miller) 78
Photometrische Bestimmung von Phenothiazinderivaten (H. Thieme; P. Dubost und S. Pascal; H. Thieme) 79
Volumetrische Bestimmung von Diäthylstilbendiol und Diäthylstilbendioldipropionat (Syntestrin) (I. Gyenes) 79
Bestimmung von Riboflavin in pharmazeutischen Produkten (L. Brealey und D. A. Elvidge) 80
Bestimmung von Isoniazid neben PAS-Natrium in pharmazeutischen Präparaten (B. W. Mitchell, E. A. Haugas und C. S. McRoe) 80
Anwendung der Koflerschen Mikromethoden in der Arzneimittelanalyse (A. Sekera und J. Pokorný; L. und A. Kofler; A. Sekera und J. Pokorny) 138
Spektralphotometrische Bestimmung von Menadion (V. Sathe, J. B. Dave und C. V. Ramakrishnan) 139
Alkaloide (L. Rosenthaler und F. Lüdy-Tenger; H. Thies und F. W. Reuther; G. B. Marini-Bettólo und J. Coch Frugoni; W. Kamp; C. G. van Arkel; A. Fischer; R. Paris und G. Faugeras; R. Paris und G. Faugeras; H. Sprince und G. R. Rowley; J. Reichelt; H. Sakurai und E. Awada; K. Macek und S. Vaněček; K. Macek, A. Černý und M. Semonský; K. Macek und Mitarb.; K. Macek, M. Semonský, S. Vaněček und A. Černý; K. Macek und S. Vaněček; J. Kolšek; K. Macek und S. Vaněček; K. Macek, M. Semonský, S. Vaněček und A. Černý; M. Pöhm und L. Fuchs; J. Kolšek; J. Kolšek; J. Kolšek; L. Šafařík und V. Bumba; V. K. Mital und E. Mühlemann; C. G. van Arkel und M. Meijst; R. Munier und M. Macheboeuf; Brindley; M. Langejan und H. F. L. Liefferink) 139
Photometrische Bestimmung von 8-Hydroxychinolin-Kaliumsulfat in Salben und Suppositorien (H. Klaus) 395
Alkaloide (W. Keller und F. Weiss; O. E. Schultz und Mitarb.; H. Flaschka, A. Holasek und A. M. Amin; W. Rüdorff und H. Zannier; F. L. Hahn; R. Schindler und A. Bürgin; A. Stoll und A. Rüegger; A. Kornhauser und M. Perpar; H. Wunderlich; D. A. A. Kidd und P. G. W. Scott) . . . 395

Seite

Antibiotica (F. M. Freeman; F. M. Freeman; J. Doskočil und H. Pařízková; J. S. Simpson und K. A. Lees; A. A. Brooks, A. A. Forist und B. F. Loehr; K. Kakemi, T. Uno und H. Yamashina; H. Vogt; K. Kakemi, T. Uno und T. Miyake; A. Fouchet) 398

Polarometrisches Bestimmungsverfahren von 3,4-(1′,3′-Dibenzyl-2′-ketoimidazolido)-1,2-trimethylenthiophenium-D-camphersulfonat (Arfonad „Roche") (J. Kráčmar) 400

4. Analyse von biologischem Material

Flammenspektrophotometrie und Bestimmung der Ionen von Na, K, Ca und Mg in Plasma und Gewebe (R. Valencia) 148

Komplexometrische Bestimmung von Calcium im Blut (A. Steber) 148

Nachweis von Nitrit und Nitrat in sehr verdünnten Lösungen (F. A. Steensma) 148

Bestimmungsmethode von Äthanol, die auch zum Nachweis von Alkohol im Blut dienen kann (E. Pfeil und H.-J. Goldbach) 149

Photometrische Bestimmung kleinster Mengen Brenztraubensäure im Blut (G. Rindi und G. Ferrari; T. E. Friedemann und G. E. Haugen; C. Long) 149

Aminosäuren (K. Dose und A. Caputo; Th. Wieland; Th. Wieland und E. Fischer; K. H. Menke; R. Müller und G. Krampitz; R. Müller und G. Krampitz; S. Moore und W. H. Stein; R. Müller und G. Krampitz; R. Müller und G. Krampitz; E. Strack, W. Friedel und K. Hambsch; T. E. McCarthy und M. X. Sullivan; E. Strack, W. Friedel und K. Hambsch; T. E. McCarthy und M. X. Sullivan; C. Dumazert, C. Ghiglione und M. Bozzi-Tichadou; C. Fromageot, M. Jutisz und E. Lederer; R. Riedel; A. Bodánszky, J. Hollós und A. Németh). Mit 1 Textabbildung 149

Zusammenfassung über die Entwicklung analytischer Methoden für einige biologische Tryptophanabbauprodukte (D. Coppini) 154

Turbidimetrische Titratiion von Blutserumproteinen mit Schwermetallsalzen (S. A. Kibardin und T. N. Davydova) 154

Untersuchung von Peptiden (N. R. Ling) 155

Bestimmung von Lysozym (T. H. Lorenz, D. R. Korst, J. F. Simpson und M. J. Musser; N. E. Goldsworthy und H. Florey; A. N. Smolelis und S. E. Hartsell) 155

Colorimetrische Bestimmung von Kohlenhydraten mit dem Anthronreagens (M. Bühler) 156

Mikrobestimmung von Blutzucker (R. S. Martin; B. Mendel und M. Bauch) . 156

Harnindole (C. E. Dalgliesh; C. E. Dalgliesh; C. E. Dalgliesh; R. Rodnight; B. M. Twarog und I. H. Page; K. Schreier und K. Gaedtke; K. Gaedtke und K. Schreier) 157

Papierelektrophoretische Trennung und Bestimmung von Riboflavinnucleotiden (K. Yagi und Y. Matsuoka; M. Kobayashi) 158

Polarographisches Verhalten von Flavin-adenin-dinucleotid (Y. Asahi) . . . 159

Bestimmung von Ribonucleinsäure in Geweben und Mikroorganismen (J. M. Webb) 159

Analytische Bilanzstudien bei der Gärung mit Bacterium coli (R. Pallaud) . 160

Aktivitätsbestimmung von γ-Glutaminyltranspeptidase (E. G. Ball, J. P. Revel und O. Cooper; J. H. Kinoshita und E. G. Ball) 160

Literatur (W. Schönherr) 316

Bestimmung des Blutalkohols (E. Kohn-Abrest) 317

Papierchromatographische Differenzierung von Schlafmitteln im Harn (W. Mohrschulz) 317

Aminosäuren (P. Edman und J. Sjöquist; J. Sjöquist; P. Edman und K. Lauber; A. E. Pasieka und J. F. Morgan; A. E. Pasieka und J. F. Morgan) 317

Papierchromatographische Bestimmung der Stoffwechselprodukte von Naphtalin (E. Boyland und J. B. Solomon; R. L. Reid und M. Lederer) 319

Papierelektrophoretischer Nachweis von Porphobilinogen (T. Heikel; R. G. Westall; B. Vahlquist) 320

Seite

Spektrophotometrische Bestimmung der Dehydrogenaseaktivität in grünen Suspensionen (Je. S. Michailova und G. P. Brin) 320
Fluorimetrische Bestimmung von Adrenalin und Noradrenalin im Harn (E. Pitkänen; A. Pekkarinen und E. Pitkänen) 460
Papierchromatographische Trennung der Inositphosphorsäureester (A. Desjobert und F. Petek) 461
Steroide (L. M. Reineke; A. Zaffaroni, R. B. Burton und E. H. Keutman; I. E. Bush; J. E. Page; D. Abelson und Ph. K. Bondy; B. Lewis) 461
Bestimmung von Oestradiol-Oestron im Gewebe (F. Baum, E. Krekeler und J. Stengele; C. Bachman und J. Pettit; H. Cohen und J. Bates; M. Marti und H. Heusser) 462
Insulin (W. Dickinson; D. Keilin und E. F. Hartree; P. Berkeš und I. Berkeš) 462
Bestimmung der Ascorbinsäure und ihrer oxydierten Formen in Gehirn und Cerebrospinalflüssigkeit (J. H. Roe, M. B. Mills, M. J. Oesterling und C. M. Damron; G. H. Sloane-Stanley; J. H. Roe und C. A. Kuether) . . 463
Getrennte Bestimmung des direkt reagierenden Bilirubins im Urin (F. A. Gries und G. Gries; T. K. Wirth) 464
Bestimmung des Antidiabeticums N-(4-Methyl-benzolsulfonyl)-N′-butylharnstoff im Serum (H. Spingler und F. Kaiser) 464
Berichtigung 320
Namen- und Sachverzeichnis 465

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

Fast Grey R.A., ein neues colorimetrisches Reagens

I. Teil

Spektrophotometrische Mikrobestimmung von Zirkonium

Von

H. KHALIFA und M. R. ZAKI

Mit 5 Textabbildungen

(Eingegangen am 25. März 1957)

Bei der Überprüfung einiger Solochromfarbstoffe erwies sich Fast Grey R.A. als geeignetes Reagens für die spektrophotometrische Mikrobestimmung einiger Metalle und zwar von Zirkonium, Wismut und Kupfer. Zirkonium ist ein häufiger Bestandteil von vielen Mineralien, doch ist es gewöhnlich nur in sehr geringer Konzentration in diesen enthalten. Es wird in steigendem Maße in Legierungen und keramischen Massen verwendet. Seine Verwendbarkeit auf dem Gebiete der Atomenergie hat besonderes Interesse für seine Bestimmung geschaffen. Die gravimetrischen Methoden, die für Zirkonium in der Literatur gegeben werden, sind langwierig und häufig auch von ungenügender Genauigkeit, speziell wenn es sich um die Bestimmung kleiner Mengen dieses Elementes handelt. Von den colorimetrischen Methoden sind besonders jene zu erwähnen, die Arsonsäure[3] oder Alizarinderivate[2, 6] als Reagentien verwenden. Eine neuere Methode nach HORTON[5] benützt 2-Hydroxy-3,6-disulfo-1-naphthyl-azobenzylarsonsäure für die Bestimmung von 10—100 μg Zr in 10 ml. Es wird eine Anzahl von störenden Kationen angeführt. Die Methode von NOZAKI[8] ist indirekt und benötigt außerdem viel Zeit. Ihre Genauigkeit beträgt etwa 4,6%.

Die Alizarinsulfosäure-Methode von MANNING[7] eignet sich für die Bestimmung von Milligrammengen von Zirkonium. Mit Ausnahme der neuen Methode von BANERJEE[1] ist kaum eine der oben erwähnten Methoden für die Spurenanalyse von Zirkonium zu empfehlen.

Die Notwendigkeit, eine rasche und verläßliche Methode zur Bestimmung von Mikromengen dieses Metalls auszuarbeiten, ließ die vorliegende Arbeit entstehen.

Experimentelles

Reagentien und Lösungen. Die Reagentien zur Bereitung der Zirkoniumlösung sowie jene, die zur Herstellung der Lösungen für die Untersuchung des Verhaltens von Fremdionen verwendet wurden, waren von höchster Reinheit. Verwendet wurden: Zirkoniumoxynitrat; Nitrate von Thorium, Uran, Magnesium, Calcium, Barium,

Kobalt, Nickel, Wismut; Chloride von Eisen(III) und Zink; Cadmiumsulfat; Bleiacetat; Carbonate bzw. Oxyde einer Mischung von Seltenen Erden mit den Kationen La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und Cp[4].

Die verwendeten Säuren, nämlich Salz-, Schwefel-, Salpeter-, Essig-, Aminoessig- und Oxalsäure, waren analysenrein.

Die *Zirkoniumlösung* wurde durch Lösen von Zirkoniumoxynitrat in einer geeigneten Menge konzentrierter Schwefelsäure, Verdampfen bis fast zur Trockne und Auflösen des Verdampfungsrückstandes in Schwefelsäure hergestellt.

Das Stellen dieser Lösung erfolgte durch gravimetrische Bestimmung des Zirkoniums als Pyrophosphat[10] und als Oxinat[9]. Der nach der Oxinatmethode erhaltene Wert lag um 0,6% höher als der nach der Pyrophosphatmethode ermittelte. Es wurde ein Mittelwert von 13,64 mg Zr für 3 ml errechnet, der mit der eingesetzten Menge von 1,1562 g Zirkoniumoxynitrat übereinstimmte.

Aus der konzentrierten Lösung wurde durch entsprechendes Verdünnen eine Stammlösung bereitet, die 100 μg Zr/ml enthielt und 0,1 n an HCl war. Aus dieser Lösung wurden dann die Arbeitslösungen, gewonnen, die 0,25—10 μg Zr/ml enthielten. Zum Abmessen der Volumina der Stammlösung wurde eine 5 ml-Mikrobürette verwendet.

Die *Reagenslösung* wurde durch Lösen von 0,1 g Fast Grey in 100 ml tridestilliertem Wasser bereitet.

Zur Herstellung der *Lösung der Seltenen Erden* löste man das Gewicht, das sich auf Grund der Atomgewichte der vorhandenen Ionen und deren prozentischem Anteil in der Mischung ergab, in wenigen Millilitern konz. Salpetersäure, brachte auf dem Wasserbad zur Trockne und nahm in der entsprechenden Menge 0,1 n HCl auf. Ein Milliliter der so erhaltenen Lösung enthielt 100 μg Seltene Erden.

Die *Eisenlösung* stellte man her durch Lösen der gewogenen Menge von krist. Eisen(III)-chlorid in Salzsäure, Verdampfen der Lösung und Aufnehmen des Rückstandes in der berechneten Menge 0,1 n Salzsäure (1 ml $\cong$ 100 μg Fe).

Die *Uranlösung* wurde aus einer Lösung von $UO_2(NO_3)_2$ von bekanntem Gehalt und besonderer Reinheit durch Verdampfen des entsprechenden Volumens zur Trockne und Lösen des Rückstandes in 0,1 n Salzsäure bereitet.

Vorversuche. Der purpurfarbene Komplex mit Fast Grey wurde in Lösungen entwickelt, deren Normalität in bezug auf Salzsäure zwischen 0,1 und 1 lag. Es wurde jeweils 1 ml der 0,005%igen Reagenslösung zugegeben und mit Wasser das Volumen auf 10 ml gebracht. Die beste Farbentwicklung wurde in 0,2 n Salzsäure beobachtet. Die Leerlösung der gleichen Acidität zeigte eine schwache orange Färbung.

Einfluß von anderen Anionen. Die Farbintensitäten, die mit Schwefel-, Salpeter-, Essig-, Aminoessig- und Oxalsäure entwickelt wurden, verglich man mit der Farbintensität, die sich mit Salzsäure ergab, wobei jeweils ein Leerwert berücksichtigt wurde. Es konnte festgestellt werden, daß 0,2 n Salzsäure die geeignetste Säurekonzentration für die Bildung der gefärbten Verbindung ist.

Einfluß einiger Lösungsmittel. Die entwickelte Farbintensität, die eine wäßrige Lösung von 10 μg Zr/10 ml zeigte, war die gleiche, wenn die Lösung 30%ig in bezug auf Äthanol oder Äthylacetat war.

Wahl der geeignetsten Wellenlänge. Durch Messung der Extinktion einer Leerlösung und einer gefärbten Lösung, die 20 μg Zr/10 ml enthielt, gegen

reines Wasser und gegeneinander — wozu das selbstregistrierende Beckman-Spektrophotometer DK I verwendet wurde* — ergab sich eine Differenzkurve mit dem Maximum bei 570 mμ. Diese Wellenlänge ist für die Messung optimal (Abb. 1).

Reagenskonzentration und Zusammensetzung des Zirkonium-Fast Grey-Komplexes. Fast Grey mit der Bruttoformel $C_{16}H_{11}O_7N_3S$ ist ein Azofarbstoff. Um die Zusammensetzung des Farbstoff-Zirkoniumkomplexes zu untersuchen, wurden Messungen mit dem Beckman-Spektrophotometer, Modell B, bei 570 mμ unter Verwendung der blauempfindlichen Photozelle in 1 cm-Küvetten durchgeführt. In einem 10 ml-Meßkolben wurde 1 ml der Zirkoniumlösung (=50 μg Zr) mit 4 ml 0,1 n Salzsäure und steigenden Mengen einer frisch bereiteten 0,05%igen Reagenslösung in Wasser versetzt und das Volumen mit tridestilliertem Wasser auf 10 ml gebracht. Das Ergebnis der Messungen ist in Tab. 1 wiedergegeben.

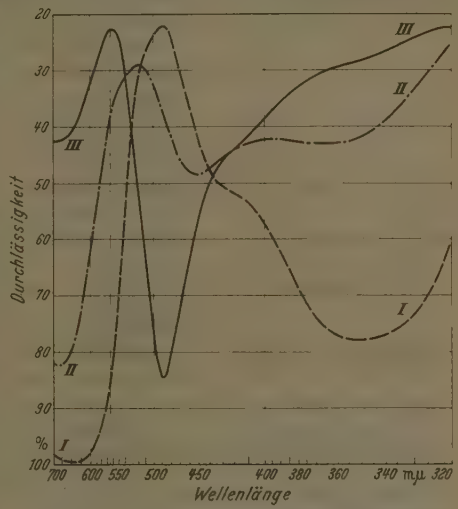


Abb. 1. Abhängigkeit der Extinktion von der Wellenlänge. Kurve I: Leerwert. Kurve II: Zr-Lösung 20 μg/10 ml. Kurve III: Differenzkurve (Beckman-Spektrophotometer DK I)

Aus den angeführten Zahlen bzw. der zugehörigen Abb. 2 (S. 4) geht hervor, daß zur quantitativen Reaktion mit 50 μg Zr 1,75 ml des 0,05%igen Reagenses nötig sind. Daraus errechnet sich das Molekulargewicht des Farbstoffes zu 399, wenn man ihn als

Tabelle 1

ml Reagens. . .	0,5	1,0	1,5	1,75	2,0	2,25
Extinktion . . .	0,320	0,685	0,870	0,915	0,925	0,925
Durchlässigkeit .	48,00	20,50	13,0	12,0	11,5	11,5

monobasisch ansieht. Dieser Wert weicht nicht wesentlich vom tatsächlichen Molekulargewicht ab, das 389,34 beträgt, wenn 1 Mol Zirkonium mit 4 Molen des Farbstoffes reagiert.

* Für die Aufnahme der Kurven sagen wir Herrn Dr. J. Derkosch unseren Dank.

Empfindlichkeit und Reihenfolge der Zugaben. Die Empfindlichkeit der Methode wurde mit einem Lange-Colorimeter, Modell VI, festgestellt, das mit einem Galvanometer verbunden war, auf dem 200 Teilstriche 50% Absorption entsprachen. Es ist leicht, 0,25 μg Zr in 10 ml Lösung zu bestimmen, wenn eine Küvette von 34 mm Länge und einem ungefähren Volumen von 5 ml verwendet wird. Mit dem Beckman-Spektrophotometer kann man von 2 μg an messen, wenn ebenfalls ein Volumen von 10 ml zur Anwendung kommt.

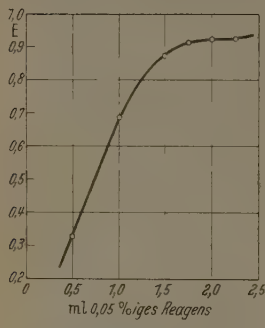


Abb. 2
Abhängigkeit der Extinktion von der Reagenskonzentration

Um den Einfluß durch Veränderung der Reihenfolge der Reagenszusätze zu untersuchen, wurden Messungen mit dem Beckman-Spektrophotometer ausgeführt. Nach diesen Messungen ist die geeignetste Reihenfolge: Zirkoniumlösung, Salzsäurelösung, Reagens und Wasser. Diese Reihenfolge vermeidet die Bildung eines Niederschlages im Gebiet zwischen 10 und 100 μg Zr in 10 ml, die besonders dann auftritt, wenn der Wasserzusatz unmittelbar nach der Reagenszugabe erfolgt.

Einfluß der Zeit. Durch Extinktionsmessung einer Anzahl von Lösungen, die 10, 30 und 50 μg Zirkonium in 10 ml enthielten, und 5, 10, 20 und 40 min nach dem Reagenszusatz gemessen wurden, konnte festgestellt werden, daß die volle Farbentwicklung 20 min nach Zugabe des Reagenses erreicht ist. Im Zeitintervall zwischen 20 und 40 min ändern sich die Extinktionswerte nicht mehr.

Der Einfluß der Temperatur ist aus Tab. 2 zu entnehmen.

Tabelle 2

Temperatur °C	μg Zirkonium in 10 ml					
	10 μg Zr		30 μg Zr		50 μg Zr	
	Durchl.	Extinkt.	Durchl.	Extinkt.	Durchl.	Extinkt.
15	79,5	0,100	43,0	0,370	19,0	0,720
20	77,5	0,110	41,5	0,380	18,5	0,730
25	77,5	0,110	40,0	0,395	17,5	0,750
30	77,5	0,110	39,5	0,405	17,0	0,770

Einfluß von Fremdionen. Die Vorversuche wurden in Eprouvetten durchgeführt, von denen jede 1 ml der Zirkoniumlösung mit einem Gehalt von 10 μg Zr enthielt. Nun wurden, beginnend mit der zweiten Eprouvette, verschiedene Kationen, entweder in Lösung mit bekanntem Gehalt und bekannter Acidität, oder in Form von festen Salzen

zugegeben. Die Menge der zugegebenen Kationen betrug das 10—100fache der vorhandenen Zirkoniummenge. Hierauf fügte man 0,1 n Salzsäure zu, so daß die Acidität in allen Eprouvetten die gleiche war. Nach Versetzen mit 3 ml 0,005%iger Reagenslösung brachte man das Volumen mit Wasser auf 10 ml und schüttelte den Inhalt der Eprouvetten kräftig. Durch Vergleich der Farben, die in den einzelnen Eprouvetten entwickelt wurden, mit der Farbe, die die reine Zirkoniumlösung mit dem Farbstoff gab, konnte festgestellt werden, daß folgende Kationen selbst dann die Zirkoniumbestimmung nicht stören, wenn sie in mehr als

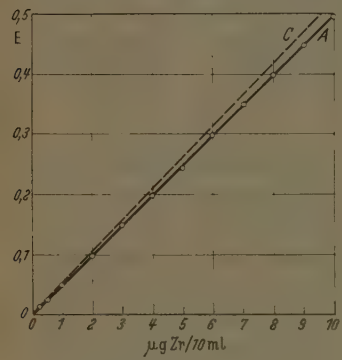


Abb. 3. Abhängigkeit der Extinktion von der Zr-Konzentration. *A* ohne Zusatz von Fremdionen. *C* in Gegenwart der zehnfachen Menge Seltener Erden. (Lange-Colorimeter)

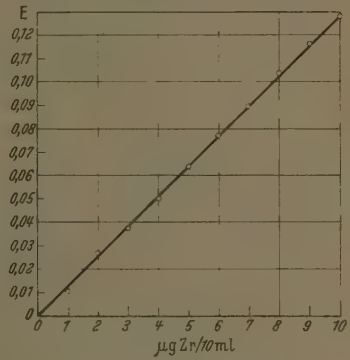


Abb. 4. Abhängigkeit der Extinktion von der Zr-Konzentration (0,25 bis 10 µg Zr/10 ml). (Beckman-Spektrophotometer B)

10fachem Überschuß gegenüber dem Zirkonium vorhanden sind: U, Mg, Ca, Co, Al, Th, Bi, Pb und die oben (S. 2) angegebene Mischung der Seltenen Erden. Störend wirken u. a. die Kationen Fe^{III}, Cu, Cd und Ni.

Versuche, das Fe^{3+} durch Reduktion zu maskieren, wozu Ascorbinsäure verwendet wurde, waren zum Teil erfolgreich. Da aber Eisen in stets viel größerer Menge als Zr vorhanden ist, ist es besser, das Eisen vor der Zr-Bestimmung auf die eine oder andere Art abzutrennen. Versuche, Cu, Ni und Cd in der stark sauren Lösung zu maskieren, blieben ohne Erfolg.

Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes. Es wurden zwei Reihen von Messungen mit reinen Zirkoniumlösungen ausgeführt, die eine im Bereich zwischen 0,25 und 10 µg Zr in 10 ml mit dem Lange-Colorimeter, die andere im Bereich zwischen 2 und 80 µg Zr in 10 ml mit dem Beckman-Spektrophotometer. Beide Meßreihen zeigen, daß die Abhängigkeit der Extinktion von der Konzentration zufriedenstellend dem Lambert-Beer-

schen Gesetz gehorcht. Die Ergebnisse dieser Messungen sind durch die Kurven *A* und *B* in den Abb. 3, u. 5, sowie in der Kurve in Abb. 4 (S. 5) wiedergegeben.

Ähnliche Messungen wurden auch in Gegenwart der 10fachen Menge des Gemisches der Seltenen Erden sowie in Gegenwart der 10fachen Menge Eisen(III) durchgeführt, im letzten Falle nach Reduktion des Eisens mit Ascorbinsäure. Es zeigte sich, daß die Seltenen Erden ohne merklichen Einfluß auf den Kurvenverlauf sind (Kurve *C* in Abb. 3, S. 5), daß aber der störende Einfluß des Eisens nicht gänzlich zu beseitigen ist. Wenn die Messungen bei Gegenwart gleicher Mengen Zirkonium und Eisen durchgeführt werden, erhält man nach Reduktion mit Ascorbinsäure die in Kurve 1, ohne Reduktion die in Kurve 2 (Abb. 5) wiedergegebenen Resultate.

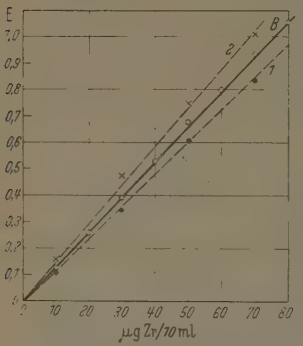


Abb. 5. Abhängigkeit der Extinktion von der Zr-Konzentration (10—80 µg Zr/10 ml). Kurve *B*: ohne Zusatz von Fremdionen. Kurve 1: in Gegenwart der einfachen Eisenmenge, nach Reduktion mit Ascorbinsäure. Kurve 2: wie 1, jedoch ohne Zusatz von Ascorbinsäure (Beckman-Spektrophotometer B)

Arbeitsvorschrift

1 ml der 0,1 n salzsauren Zirkoniumlösung, die 0,2—10 oder 10—80 µg Zirkonium enthält, wird in ein 10 ml-Meßkölbchen gebracht. Nun gibt man folgende Reagentien zu: für die kleine Zr-Menge 5 ml 0,4 n Salzsäure und 3 ml 0,005%ige, frisch bereitete wäßrige Lösung des Farbstoffes, für die höheren Zr-Konzentrationen 4 ml 0,1 n Salzsäure und 3 ml 0,05%iges Reagens. Man füllt dann mit Wasser zur Marke auf; nach jedem Reagenszusatz wird die Lösung durch Schütteln gemischt. Die Extinktion wird nun bei 570 mµ gegen einen Leerwert verglichen, der die gleiche Säurekonzentration hat, aber kein Zirkonium enthält. Für kleinere Zirkoniumkonzentrationen eignet sich zur Messung das Lange-Colorimeter, für höhere Zr-Konzentrationen kann das Beckman-Spektrophotometer verwendet werden. Die Eichkurven werden unter den gleichen Bedingungen mit Standardlösungen bereitet. Die Farben der Lösungen bleiben bis zu einigen Stunden unverändert, es sei denn, daß bei höheren Zr-Konzentrationen und größeren Reagensmengen schon nach 1 Std eine Niederschlagsbildung im Leerwert zu beobachten ist. Um diese Störung zu vermeiden, wird empfohlen, die Extinktion 20—50 min nach Bereitung der Proben zu messen.

Zusammenfassung

Der Farbstoff Fast Grey R.A. hat sich als empfindliches Reagens für die colorimetrische Mikrobestimmung von Zirkonium erwiesen. Man kann Zr-Konzentrationen zwischen 0,02 und 8 ppm bei einer Wellenlänge von 570 mµ bestimmen. Störend wirken u. a. die Kationen Cu^{2+}, Ni^{2+} und Fe^{3+}. Ascorbinsäure beseitigt jedoch die störende Wirkung nicht zu großer Mengen Eisen. U, Co, Al, Th, Bi, Zn, die Alkalien und die Seltenen Erden stören nicht.

Literatur

[1] BANERJEE, G.: Naturwissenschaften **42**, 177 (1955); vgl. diese Z. **149**, 156 (1956). — [2] GREEN, D. E.: Analyt. Chemistry **20**, 370 (1948). — [3] HAYES, W. G., and E. W. JONES: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **13**, 603 (1941). — [4] HECHT, F., J. KORKISCH, R. PATZAK u. A. THIARD: Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1286; vgl. diese Z. **155**, 56 (1957). — [5] HORTON, A. D.: Analyt. Chemistry **25**, 1331 (1953); vgl. diese Z. **144**, 365 (1955). — [6] LIEBHAFSKY, H. A., and E. H. WINSLOW: J. Amer. chem. Soc. **60**, 1776 (1938). — [7] MANNING, D. L., and J. C. WHITE: Analyt. Chemistry **27**, 1389 (1955); vgl. diese Z. **151**, 383 (1956). — [8] NOZAKI, T.: J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. **75**, 582 (1954). — [9] TREADWELL, W. D.: Tabellen und Vorschriften zur Quantitativen Analyse, S. 62. Wien: F. Deuticke 1947. — [10] VOGEL, A. I.: A Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, S. 476. London, New York, Toronto: Longmanns Green and Co. 1955.

Dr. H. KHALIFA, Dozent an der Univ. Cairo, z. Z. Wien IX, Währinger Straße 38; II. Chem. Universitätslabor.

Aus dem Laboratorium der Metallhütte Mark A. G., Hamburg-Wilhelmsburg

Chelatometrie. XIV*

Der Eisen(III)-rhodanid-Indicator

Von

PETER WEHBER** und WERNER JOHANNSEN

(Eingegangen am 4. April 1957)

Nach BIEDERMANN[1] lassen sich Eisen(III)-Ionen mit 0,1 m Äthylendiamintetraessigsäure (ÄDTA)-Lösung gegen Rhodanid als Konzentrationsindicator bei $p_H \sim 2$ titrieren. Ein Zusatz von 50% Aceton verbessert die Endpunktserkennung[3]. Auch durch Dioxan kann man die Dielektrizitätskonstante der Lösung herabsetzen, so daß ebenfalls eine Farbvertiefung erzielt wird. LYDERSEN u. GJEMS[2] haben festgestellt, daß die Titrationsergebnisse von der Indicatorkonzentration abhängen. Deshalb beobachten sie den Farbumschlag in dem mit Äther ausgeschüttelten Eisen(III)-rhodanid.

Diese Verfahren zur Endpunktsverbesserung sind jedoch für die Praxis zu umständlich. Aus diesem Grunde hat sich die Titrationsmethode bisher nicht durchsetzen können. Es wurden deshalb in anderer Richtung Versuche unternommen. Dabei stellten wir fest, daß sich die Titration in Gegenwart einer großen Acetationenkonzentration entscheidend verbessern läßt. Man titriert bei p_H 3,0—3,5. Die Einbringung einer so hohen Konzentration an Acetationen in die Lösung

* Mitteilung XIII dieser Reihe: diese Z. **154**, 182 (1957).

** Neue Anschrift: Elektrizitätswerk Wesertal G. m. b. H., Hameln, Bahnhofstr. 18/20.

läßt sich ohne größere p_H-Erhöhung durch einen Zusatz von Monochloressigsäure erreichen. Es ergeben sich dann folgende Verbesserungen der Titration:

1. Die Titrationsergebnisse werden von der Rhodanidionenkonzentration unabhängig. Aus diesem Grunde ist es möglich, in Gegenwart von viel Rhodanid zu arbeiten. Dann ist das Titrationsende sehr empfindlich auf einen Tropfen einer 0,1 m ÄDTA-Lösung indicierbar.

Betrachten wir für den einfarbigen Eisen(III)-rhodanid-Indicator z. B. eines der möglichen Gleichgewichte:

$$FeSCN^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + SCN^-,$$

so folgt nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$pFe^{3+} = pK + \log [SCN^-]/[FeSCN^{2+}].$$

Eine hohe Rhodanidionenkonzentration bedingt also ein größeres pFe^{3+}. Dadurch wird das sonst wahrscheinlich zu tief liegende Umschlagsintervall des Indicators erhöht und mag damit in den Teil des steilen Titrationskurvenastes geraten, in dem der pM-Sprung noch abrupt ist ($pFe^{3+} > 6$ für p_H 3)[3].

2. Es kann bei Zimmertemperatur titriert werden. Bei 40—50° C wirken nämlich die Hexarhodanoferrat(III)-ionen auf den Rhodanidionenüberschuß schneller oxydierend ein. Dabei bilden sich Eisen(II)-ionen, die durch ÄDTA bei p_H 3,0 kaum noch ($\log K' = 3{,}91$) erfaßt werden. Unterbefunde sind die Folge.

Dieser in warmen Lösungen stattfindenden beschleunigten Reduktion zu Eisen(II)-ionen läßt sich allerdings durch ein Oxydationsmittel, wie Ammoniumperoxydisulfat, entgegenwirken.

Die günstige Wirkung des Acetats, welches mit Eisen(III)-Ionen Acetatokomplexe bildet, bedarf noch der Klärung. Eine Störung durch Hydrolyse, wie sie Lydersen u. Gjems[2] bei $p_H > 3$ festgestellt haben, tritt unter den gewählten Arbeitsbedingungen selbst bei p_H 3,5 noch nicht auf.

3. Organische Lösungsmittel erübrigen sich.

4. Außerdem läßt sich bei hohen Eisen(III)-salzkonzentrationen durch Zusatz von Eriogrün B (Geigy) ein krasser Farbwechsel von Rot nach Grün erreichen.

Experimentelles

Reagentien. a) Über die Bereitung der etwa 0,1 m ÄDTA-, einer 0,1 m Eisen(III)-chlorid- sowie der Pufferlösung orientiere man sich in einer vorhergehenden Mitteilung[4]. b) Eriogrün B „Geigy" (Lichtgrün „Bayer"), 0,1%ig in Wasser. c) Bromphenolblau, 0,1%ig in 20%igem Äthanol. d) Ammoniumrhodanid, p. a. e) Natriumacetat-trihydrat, p. a. f) Monochloressigsäure, D. A. B. 6.

Arbeitsweise. 1. Für Serienanalysen. Zu 50 ml der schwach sauren Eisen(III)-chloridlösung, p_H 1—2, werden 30 ml Pufferlösung, 3—9 Tropfen Eriogrün B sowie

3 g Ammoniumrhodanid zugefügt. Bei 20° C titriert man *sofort* mit der 0,1 m ÄDTA-Maßlösung bis zum Farbwechsel von Rot nach Grün bzw. von Braunrot nach einem orangefarbenen Gelbgrün. Dabei kann die Maßlösung bis zur eben wahrnehmbaren Aufhellung der Rotfärbung schnell zulaufen. Anschließend werden die letzten Tropfen des Titrators langsamer zugefügt. Der Indicatorumschlag ist reversibel. Aus diesem Grunde ist die Titration auch für indirekte Bestimmungen, die auf einer Rücktitration der ÄDTA beruhen, geeignet. — *2. Für Einzelbestimmungen.* Zur Bereitung des Puffers werden zu 80 ml destilliertem Wasser 3 g Natriumacetat-trihydrat gegeben. Dann färbt man die Lösung mit wenig Bromphenolblau hellblau und fügt so viel Monochloressigsäure zu, daß der p_H-Indicator nach Hellgelb umschlägt. Es werden 3—9 Tropfen Eriogrün B, die zu bestimmende schwach saure Eisen(III)-salzlösung sowie 3 g Ammoniumrhodanid zugefügt. Sofort anschließend titriert man bei Zimmertemperatur mit der 0,1 m ÄDTA-Lösung bis zum oben angegebenen Farbumschlag.

Beleganalysen. Die 0,1 m ÄDTA-Lösung wurde gegen eine 0,1 m Eisen(III)-chloridlösung unter Verwendung von 25 ml-Büretten mit 0,05 ml Teilung eingestellt[4]. Tab. 1 zeigt einige Titrationsergebnisse.

Tabelle 1

mg Fe			mg Fe		
gegeben	gefunden	Differenz	gegeben	gefunden	Differenz
2,2	2,2	0,0	48,6	48,7	+ 0,1
5,6	5,6	0,0	55,9	55,8	— 0,1
11,2	11,1	— 0,1	74,2	74,2	0,0
11,7	11,8	+ 0,1	83,7	83,9	+ 0,2
25,1	25,2	+ 0,1	110,6	110,4	— 0,2
35,2	35,2	0,0			

Störungen. Es stören Ionen, deren ÄDTA-Chelate bei p_H 3 ein $\log K' > 3$ besitzen, während ÄDTA-Chelate mit einem $\log K' < 1$ vollkommen maskiert sind[5]. Leider ist es nicht möglich, bei p_H 2 zu titrieren. Bei dieser Acidität sind die Ergebnisse unbefriedigend.

Zusammenfassung

Eisen(III)-ionen lassen sich mit 0,1 m Äthylendiamintetraessigsäurelösung gegen Rhodanid als Indicator bei p_H 3,0—3,5 und 20° C titrieren. In Gegenwart einer sehr hohen Acetationenkonzentration sind die Titrationsergebnisse von der Indicatorkonzentration unabhängig. Daher kann auch eine große Rhodanidmenge zur Lösung gegeben werden und es ist möglich, den Titrationsendpunkt scharf zu indicieren.

Literatur

[1] Biedermann, W.: Diss., Zürich 1947. — [2] Lydersen, D., u. O. Gjems: diese Z. **138**, 249 (1953). — [3] Schwarzenbach, G.: Die komplexometrische Titration, 1. Aufl., Enke: Stuttgart 1955. — [4] Wehber, P.: diese Z. **149**, 161 (1956). — [5] Wehber, P.: diese Z. **153**, 249 (1956).

P. Wehber, Elektrizitätswerk Wesertal, Hameln, Bahnhofstraße 18/20

Aus dem Laboratorium der Metallhütte Mark A.G., Hamburg-Wilhelmsburg

Chelatometrie. XV*

Über neue p_M-Indicatoren

Vorläufige Mitteilung

Von

PETER WEHBER**

(Eingegangen am 4. April 1957)

1. Pyridin-⟨2-azo-4⟩-resorcin (PAR)

1951 entdeckte LIU[15] unter einigen von TSCHITSCHIBABIN synthetisierten Verbindungen einen Farbstoff, der mit Metallionen intensiv gefärbte und meist rote Chelate bildet. Es ist das Pyridin-⟨2-azo-1⟩-naphthol-(2), treffend als PAN*** bezeichnet. PAN wird durch Kupplung von β-Naphthol mit diazotiertem 2-Aminopyridin in orangeroten Nadeln erhalten[19].

Ausgehend von dieser Beobachtung LIUS untersuchten CHENG u. Mitarb.[2,3,4] die analytische Verwendung des Farbstoffes. Sie fanden, daß sich PAN nicht nur als farbbildendes Reagens in der Colorimetrie, sondern auch als p_M-Indicator in der Chelatometrie sehr gut eignete****. FLASCHKA u. ABDINE[7–10] dehnten diese Untersuchungen durch weitere interessante Anwendungsmöglichkeiten aus. Dabei zeigte sich, daß bei direkten Mikrobestimmungen Schwierigkeiten auftraten. Da PAN und seine Metallchelate nur in organischen Lösungsmitteln löslich sind, bilden sich im sauren wäßrigen Medium Suspensionen. Diese reagieren mit ÄDTA-Lösung bei Zimmertemperatur nur langsam[7]. Auch bei der colorimetrischen Bestimmung wäßriger Metallsalzlösungen muß eine Trübung unterdrückt werden[3].

Es war deshalb naheliegend, diese Schwierigkeiten durch Verwendung einer wasserlöslichen PAN-ähnlichen Verbindung zu umgehen. Man könnte einmal daran denken, die Wasserlöslichkeit durch Einführung einer oder mehrerer Sulfonsäuregruppen herbeizuführen. Ferner sollte sich diese Eigenschaftsänderung aber auch durch zusätzliche Hydroxy-

---

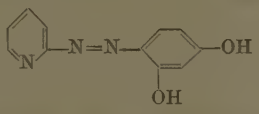
* Mitteilung XIV dieser Reihe: diese Z. **158**, 7 (1957).

** Neue Anschrift: Elektrizitätswerk Wesertal G.m.b.H., Hameln, Bahnhofstraße 18/20.

*** Es bleibt allerdings zu bedenken, daß der Süßstoff 1-n-Propoxy-2-amino-4-nitrobenzol ebenfalls die Abkürzung PAN erhalten hat.

**** Nach HENRY u. MORGAN[12] bildet sogar das Pyridin-2-azo-p-dimethylanilin mit Kupfer(II)-ionen Komplexe. Hier bedarf es also noch nicht einmal der zur Azogruppe orthoständigen Hydroxygruppe.

gruppen erreichen lassen. Aus diesem Grunde wurde vorerst das ebenfalls von TSCHITSCHIBABIN synthetisierte Pyridin-〈 2-azo-4 〉-resorcin (PAR) hergestellt, welches bereits allen Anforderungen genügte. Man erhielt den orangeroten Farbstoff in Analogie zur PAN-Synthese aus Resorcin und Natrium-α-pyridinisodiazotat in absolutem Alkohol unter Einleiten von Kohlendioxyd[18]:

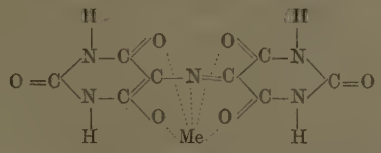


PAR besitzt gegenüber dem PAN nicht nur den Vorteil, wasserlöslich zu sein. Außerdem bildet es Metallchelate, die im Vergleich zum PAN intensiver rot gefärbt sind. Aus diesem Grunde ist PAR für spektralphotometrische Bestimmungen wäßriger Lösungen und zur Indikation chelatometrischer Titrationen noch geeigneter als PAN. Die wäßrige Indicatorlösung ist über einen Beobachtungszeitraum von 8 Monaten stabil. Als ein Anwendungsbeispiel sei erwähnt, daß PAR im Gegensatz zum PAN im schwach sauren Milieu ein ganz ausgezeichneter p_M-Indicator für Blei(II)-ionen ist*. Bei Verwendung einer 0,1 m Äthylendiamintetraessigsäure(ÄDTA)-Maßlösung erhält man einen sehr scharfen Farbwechsel von Rot nach Gelb.

Da sich die Indicatoreigenschaften des PAR teilweise erheblich von denen des PAN unterscheiden, sollen in weiteren Untersuchungen diazotiertes 2-Aminopyridin und tetrazotiertes 2,6-Diaminopyridin mit geeignet erscheinenden Komponenten gekuppelt werden. Über die sich dadurch ergebenden Möglichkeiten für die chemische Analyse, insbesondere aber für chelatometrische Titrationen, wird später berichtet.

2. Über die Murexid- und Ninhydrinreaktion

Bei dem p_M-Indicator Murexid wird nach SCHWARZENBACH u. GYSLING[17] die Komplexbildung mit einigen Metallionen durch den Azinstickstoff sowie durch 4 flankierende Carbonylgruppen bewirkt (vgl. I): Dabei verschiebt sich die Lage der langwelligsten Absorptionsbande

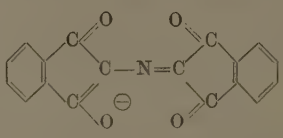


I

* Ein weiterer ganz vorzüglicher p_M-Indicator auf Blei(II)-ionen ist das Xylenol-Orange[14], für dessen Überlassung ich Herrn Dozenten Dr. R. PŘIBIL, Prag, herzlich danke.

nach Violett, so daß der z. B. an Calcium- oder Kupfer(II)-ionen gebundene Farbstoff einen Farbwechsel von Violett nach Rot bzw. Gelb erfährt.

Molekeln, die wie das Murexid eine gleiche komplex wirksame Gruppierung besitzen, sollten ebenfalls Chelatbildner sein, so z. B. das blau gefärbte Endprodukt der bekannten Ninhydrinreaktion auf Aminosäuren. Bei dieser Reaktion, die mit der Bildung des Murexids in Analogie zu setzen ist[5] (das völlig reaktionsähnliche Verhalten des Alloxans[16] dürfte in diesem Zusammenhang vielleicht nicht uninteressant sein), wird die Aminosäure durch das Triketohydrinden zur Iminosäure, welche in den nächst niedrigeren Aldehyd, Kohlendioxyd und Ammoniak zerfällt, dehydriert. Der dabei aus Ninhydrin entstehende Alkohol kondensiert sich unter Mitwirkung des Ammoniaks mit noch nicht umgesetztem Triketohydrinden zum blauen Farbstoff, II:



II

Die Vermutung, daß dieser Farbstoff ebenfalls Metallkomplexe bilden kann, wurde bereits durch eine Literaturdurchsicht bestätigt. So entstehen nach Wieland[23] bei einer Komplexbildung mit Kupfer(II)- und Cadmiumionen rubin- bis ziegelrote Färbungen. Dabei nimmt Wieland die Entstehung innerkomplexer Salze an, wobei ein Metallion durch zwei Stickstoffatome, die zwei Molekeln des blauen Farbstoffes angehören, gebunden wird. Diese Formulierung unterscheidet sich von der Schwarzenbachs über die ähnlich gebauten Murexid-Metallkomplexe und läßt dadurch die offensichtlich vorhandenen Beziehungen nicht ohne weiteres erkennen. In einer weiteren Mitteilung wurden dann von Kawerau u. Wieland[13] die Farben der Kupfer(II)-, Zink-, Cadmium-, Kobalt(II)- und Nickel(II)-komplexe, die auf Papierchromatogrammen erzeugt werden, beschrieben. Da diese farbigen Metallkomplexe stabiler als der blaue Farbstoff(II) der Ninhydrinreaktion sind, ergibt sich eine wesentliche Verbesserung des Nachweises. Aus diesem Grunde beschäftigen sich in der Folgezeit einige Arbeiten mit dieser Erkenntnis[1,6].

Wie nun erste orientierende Versuche zeigen, eignet sich der orange Kupfer(II)-komplex des blauen Farbstoffes II zur Indikation chelatometrischer Titrationen. Dabei wird der Farbstoff II durch Umsetzung sehr verdünnter wäßriger Lösungen von Ninhydrin mit Glykokoll, $H_2N\text{-}CH_2\text{-}COOH$, unter Kochen hergestellt. Mit 0,1 m Lösungen der Chelatbildner Äthylendiamintetraessigsäure (ÄDTA) oder 1,2-Diaminocyclohexantetraessigsäure (DCTA) erhält man bei 20° C im p_H-Bereich

von etwa 6,0—2,0 einen ausgeprägten Farbwechsel von Orange nach Blau. Gepuffert wird mit Urotropin bzw. Natriumacetat-Monochloressigsäure. Der optimale Arbeitsbereich liegt bei etwa p_H 5,5. Die Reversibilität des Indicators gestattet auch inverse Titrationen. Bemerkenswert ist, daß der Kupfer(II)-komplex von II selbst noch bei p_H 2 stabil ist.

Ausführliche Untersuchungen über diese und u. U. weitere Anwendungsmöglichkeiten sollen später mitgeteilt werden.

Nachtrag bei der Korrektur: Nach Gysling u. Schwarzenbach[10a] soll der blaue Farbstoff II das Azin-bis-indandion, mit Kupfer(II)-ionen einen unlöslichen roten Niederschlag bilden.

3. Zur Verwendung von Eriochromrot B (Geigy)

Über den p_M-Indicator Eriochromrot B (Geigy) wurde bereits in 2 Mitteilungen berichtet[21,22]. Hierzu sei ergänzend mitgeteilt, daß sich auch Calcium in stark ammoniakalischer Lösung sehr gut entametrisch bestimmen läßt. So macht man die Calciumionen enthaltende Probelösung mit einigen Millilitern konz. Ammoniaklösung stark ammoniakalisch, gibt 30—40 mg Indicatormischung (Eriochromrot B „Geigy" und Natriumchlorid im Gewichtsverhältnis 1 : 100) zu und titriert bei Zimmertemperatur mit 0,1 m ÄDTA-Lösung bis zum Farbwechsel von Rosa nach Grünlichgelb. Der scharfe Indicatorumschlag ist reversibel. Ammoniumionen sollen möglichst abwesend sein. Vorteilhaft ist, daß geringe Eisen(III)-hydroxydmengen nicht stören und Spuren von Kupfer(II)-ionen in der stark ammoniakalischen Lösung keine Blokkierung des Indicators verursachen. Magnesiumionen stören. Eine Calciumbestimmung in Gegenwart kleiner Magnesiumionenkonzentrationen mag vielleicht im Diäthylaminpuffer* möglich sein, doch ist dann der Indicatorumschlag unschärfer.

Eingehende Arbeitsvorschriften für die Calcium- und u. U. für eine Magnesiumbestimmung werden später veröffentlicht.

Der I. R. Geigy A.G., Basel, danke ich für Überlassung von Eriochromrot B sowie für 1,2-Diaminocyclohexantetraessigsäure.

Literatur

[1] Barrollier, J.: Naturwissenschaften **42**, 416 (1955); vgl. diese Z. **152**, 440 (1956). — [2] Cheng, K. L.: Analyt. Chemistry **27**, 1582 (1955); vgl. diese Z. **151**, 377 (1956). — [3] Cheng, K. L., and R. H. Bray: Analyt. Chemistry **27**, 782 (1955); vgl. diese Z. **149**, 138 (1956). — [4] Cheng, K. L., and T. R. Williams, jr.: Chemist-Analyst **44**, 96 (1955); vgl. diese Z. **153**, 200 (1956). — [5] Clarke, H. T.: in H. Gilman, Organic Chemistry, Vol. II, 2. Aufl., S. 1099. New York: Wiley 1943. — [6] Fischer, F. G., u. H. Dörfel: Biochem. Z. **324**, 544 (1953). — [7] Flaschka, H., and H. Abdine: Chemist-Analyst **45**, 2 (1956); vgl. diese Z. **155**, 115 (1957). — [8] Flaschka, H., and H. Abdine: Chemist-Analyst **45**, 58 (1956); vgl. diese Z.

* In Fortführung einer früheren Arbeit[20] über das Problem der Pufferung in der Chelatometrie wird die Brauchbarkeit verschiedener Alkylamine[11] untersucht.

156, 357 (1957). — [9] Flaschka, H., u. H. Abdine: Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 657; vgl. diese Z. **148**, 212 (1955/56). — [10] Flaschka, H., u. H. Abdine: Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 770; vgl. diese Z. **153**, 120 (1956). — [10a] Gysling, H., u. G. Schwarzenbach: Helvet. chim. Acta **32**, 1484 (1949). — [11] Hein, F.: Chemische Koordinationslehre. S. 233/4. Leipzig: Hirzel 1950. — [12] Henry, C. L., and J. E. Morgan: Analyt. Chemistry **27**, 33 A (1955). — [13] Kawerau, E., and Th. Wieland: Nature (London) **168**, 77 (1951). — [14] Körbl, J., R. Přibil u. A. Emr: Chem. Listy **50**, 1440 (1956); vgl. diese Z. **156**, 292 (1957). — [15] Liu, J. Ch.-I.: Ph. D. thesis, University of Illinois **1951**. — [16] Saifer, A., and I. Oreskes: Analyt. Chemistry **28**, 501 (1956); vgl. diese Z. **154**, 236 (1957). — [17] Schwarzenbach, G., u. H. Gysling: Helv. chim. Acta **32**, 1314 (1949); vgl. diese Z. **135**, 370 (1952). — [18] Tschitschibabin, A. E.: Ž. russ. fisiko-chim. Obšč. **50**, 512 (1918); vgl. Chem. Zbl. **1923**, III, 1022. — [19] Tschitschibabin, A. E., u. M. Rjasanzew: Ž. russ. fisiko-chim. Obšč. **47**, 1571 (1915); vgl. Chem. Zbl. **1916**, II, 229. — [20] Wehber, P.: diese Z. **149**, 419 (1956). — [21] Wehber, P.: diese Z. **153**, 253 (1956). — [22] Wehber, P.: diese Z. **154**, 122 (1957). — [23] Wieland, Th.: Fortschr. chem. Forsch. **1**, 223 (1949/50).

P. Wehber, Elektrizitätswerk Wesertal, Hameln, Bahnhofstraße 18/20

Titration of AsO_4^{3-} Ions with 0.1 M Magnesium Sulphate Solution in the Presence of Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+} Ions and some Other Foreign Substances

By

E. Bakács-Polgár*, L. Szekeres* and B. Láng**

(Eingegangen am 1. April 1957)

The methods generally used for the volumetric determination of arsenate ions were reviewed in a previous paper[2]. The principle of a procedure, recommended earlier for the determination of phosphate ions[1] was adopted to the rapid and convenient volumetric determination of arsenate ions, also in the presence of such oxidizing ions, as JO_3^-, BrO_3^- and CrO_4^{2-}, which interfere with the iodometric or bromatometric determination of arsenate. The essential feature of both methods is the titration of PO_4^{3-}, resp. AsO_4^{3-} ions with standard magnesium sulphate solution in a medium, buffered with ammonia and ammonium chloride, containing about 40% ethanol. Eriochrome black T is used as indicator in both cases.

During the titration of arsenate ions with magnesium sulphate solution in the presence of ammonia, ammonium chloride, and ethanol, a precipi-

* Institute of General and Anorganic Chemistry at the Agricultural University, Budapest.

** Analytical Control Laboratory of the Drug Supply Undertaking "Gyógyért", Budapest.

tate of $MgNH_4AsO_4 \cdot 6H_2O$ is produced, which is insoluble under present conditions. As soon as the arsenate ions are quantitatively precipitated, the next drop of the titrant introduces Mg^{2+} ions into the medium, free to react with the indicator. In consequence the colour of the reaction mixture changes at the end point from a pure blue into a violet-purple one. As at the beginning of the titration the separation of the crystalline precipitate is not momentary, even on the recommended optimal conditions, some of the calculated amount of the titrant needed is added in one portion and the reaction mixture is shaken for 1 to 2 min. During this period the crystallisation of the precipitate begins and the titration may be continued at a normal rate.

This procedure is, however, not directly applicable for the titration of arsenate ions in the presence of Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+} ions, and some other foreign substances, normally present in technical products, e.g. in plant protecting materials, containing calcium arsenate as active agent, and finely ground limestone, caoline or bentonite as filling substances, and some Fe^{3+} ions etc. as impurities. Cu^{2+} ions are also frequently present, as copper sulphate is often used as catalyst in the production of technical calcium arsenate. Poisonous plant protecting materials contain as a rule also some colouring agents of undefined composition, to mark the poisonous material itself as well as its diluted suspensions. Though caolin and bentonit exhibit some suspending ability, other suspending agents, e.g. of organic origin, may be used as well.

Some of the additive substances interfere seriously with the described simple method of assay. The iodometric procedure[3] yields also unreliable results in the presence of Fe^{3+} and Cu^{2+} ions, and the bromatometric method of Győry[4], too, is not applicable directly. There are, however, procedures for the distillation of the arsenic from concentrated hydrochloric acid medium in the form of the corresponding chlorides; the arsenic is determined then by a suitable oxydimetric procedure, after reduction to arsenite[6,7]. Distillation of the arsenic is, however, time consuming and rather complicated for serial assays, and the bromatometric titration does not give the arsenate ions alone, but the sum of arsenate and arsenite present, because the arsenate must be reduced before titration.

As the rapid and convenient assay of arsenate ion, in the presence of the substances mentioned above, is of some practical interest, attempts have been made to develope a suitable method.

According to our experiences separation of arsenic by distillation may be avoided by eliminating the interfering ions by complexing them after neutralisation of the filtered hydrochloric acid digest of the sample, and titrating afterwards the AsO_4^{3-} ions with standard magnesium sulphate solution on proper conditions. The elimination of the Fe^{3+} and Cu^{2+} was

accomplished—after reduction of the Fe^{3+} to Fe^{2+} with ascorbic acid—by adding some potassium cyanide and the alcali-earth metals were eliminated by the aid of sodium ethylenediamine tetraacetic acid.

Experimental

Materials

Arsenate Stock Solution (for model experiments): About 0.1 M solution is prepared by dissolving a suitable quantity of $Na_2HAsO_4 \cdot 12\ H_2O$ in water, and the solution is standardized by the iodometric procedure[3]. The concentration of arsenate stock solution used in our experiments was 1.4340% As_2O_5; 5.00 ml of the solution contained arsenate equivalent to 71.75 mg As_2O_5.

Calcium Chloride Solution. About 0.1 M (for model experiments).

Ferric Chloride Solution. About 1% (for model experiments).

Cupric Sulphate Solution. About 0.1 M (for model experiments).

0.1 M Magnesium Sulphate Standard Solution. Dissolve 24.65 g crystalline magnesium sulphate, accurately weighed, in a measuring flask to make exactly 1000.00 ml at 20° C. If the magnesium sulphate, used for this purpose, is not quite reliable, the solution is to be standardized by suitable methods, e.g. by the classical gravimetric procedure described by Winkler[8], or by titrating with standard EDTA solution.

Buffering Solution. Dissolve, resp. dilute 50 g ammonium chloride and 400 ml concentrated (25% w/w) ammonia solution with carbonate free distilled water to make 1000 ml.

0.1 M Disodium Ethylenediamine Tetraacetic Acid (EDTA) Solution. Dissolve 37.23 g EDTA in distilled water to make 1000 ml.

Potassium Cyanide Solution. A freshly prepared 5% solution in carbon dioxyde free distilled water.

Methyl Red Solution. Dissolve 0.1 g of the substance in 60 ml ethanol, dilute the solution with distilled water up to 100 ml.

Eriochrome Black T Solution. Dissolve 0.05 g of the substance in 20 ml ethanol. The solution is stable for at least 30 days.

Hydrochloric Acid. About 4 N, and about 2 N.

Ammonia Solution. About 10 w/w% in distilled water

Ethanol. About 96 v/v%.

Ascorbic Acid: Pharmacopoeial quality.

Model Experiments

5.00 ml of the arsenate stock solution were pipetted into a 200 ml flask. A similar quantity of 0.1 M calcium chloride solution, 0.1 ml 0.1 M magnesium sulphate solution, and 15 ml 0.1 M EDTA solution were added. After 10 min the excess of EDTA was titrated in the presence of 10 drops eriochrome black T solution with 0.1 M magnesium sulphate solution. The end point of the titration was indicated by the colour change of the solution from a pure blue into a purple-violet colour.

In this first titration the excess of EDTA was eliminated, and the titration of the free arsenate ions could be begun. For this purpose 15 ml ethanol were added to the titration mixture and from the burette, filled up again to the zero point, about 3 ml of the standard magnesium sulphate solution were added, and the mixture was shaken for 1 to 2 min. After the appearance of a crystalline precipitate ($MgNH_4AsO_4 \cdot 6\,H_2O$) the titration was continued at the usual rate until the blue colour of the solution changed to purple-violet.

To other 5.00 ml aliquots of the arsenate stock solution—besides the calcium chloride and magnesium sulphate (as above)—was added 0.1 ml of 1% ferric chloride solution, and to further aliquots also a similar quantity of 0.1 M cupric sulphate solution. For the reduction of the Fe^{3+} ions from 0.1 to 0.2 g ascorbic acid was added in both cases, and after some 10 min both the Fe^{2+} and Cu^{2+} ions were eliminated by adding 1 ml of 5% potassium cyanide solution. Then the procedure was continued as described above.

Results of the model experiments are shown in Table 1. As it is seen from the data, the interference of the ions added were satisfactorily eliminated.

Table 1. *Determination of AsO_4^{3-} Ions in the Presence of Different Interfering Substances by Titration with 0.1 M Magnesium Sulphate Solution*
(Model Experiments)

Sample: 5.00 ml arsenate stock solution = 71.79 mg As_2O_5

Quality and quantity of foreign substances present	0.1 M $MgSO_4$ solution consumed	Arsenate as As_2O_5 recovered		Deviation from the mean value		Standard deviation
		individually	in the mean			
	ml	mg	mg	mg	%	%
$CaCl_2$ 60 mg	6.25	71.8		0	0	
$MgSO_4$ 6 mg	6.22	71.5		−0.3	−0.42	
	6.22	71.5	71.8	−0.3	−0.42	0,66
	6.28	72.3		+0.5	+0.84	
$CaCl_2$ 60 mg	6.28	72.2		+0.4	+0.56	
$MgSO_4$ 6 mg	6.25	71.8		0	0	
$FeCl_3$ 0.1 mg	6.25	71.8	71.8	0	0	0.46
	6.22	71.5		−0.3	−0.56	
$CaCl_2$ 60 mg	6.22	71.5		−0.4	−0.56	
$MgSO_4$ 6 mg	6.26	71.9		0	0	
$FeCl_3$ 0.1 mg	6.26	71.9	71.9	0	0	0.39
$CuSO_4$ 0.1 mg	6.28	72.2		+0.3	+0.42	

Procedure

Weigh about 5 g of the carefully homogenized material to be assayed, with an accuracy of 1 mg, into a beaker of 100 ml capacity. Add cautiously 40 ml of 4 N hydrochloric acid in small portions, frequently swinging the beaker, until the effervescence—if it occurs, due to carbonate present in the filling materials—ceases entirely. Decant the nearly clear supernatant liquid in small portions on a compact filter paper of 9 cm diameter, pouring back the first portions of the filtrate if necessary, to achieve a quite clear filtrate. Collect the clear filtrate in a measuring flask of 125.00 ml capacity. Add to the undissolved residue in the beaker 50 ml 2 N hydrochloric acid in subsequent portions of about 10 ml, swinging the beaker each time, and decanting the supernatant solution on the same filter as above. Wash the filter with water, sufficient to fill up the combined filtrates to the mark.

The colour of the stock solution prepared in this way, though yellowish from Fe^{3+} salts and other possible impurities, usually is sufficiently light to be visually titrated by the following procedure, as the filter absorbs most of the colouring materials from the acidic medium.

Pipette exactly 5.00 ml aliquots of the above stock solution into a 100 ml flask, add 0.1 to 0.2 g ascorbic acid and 2 drops of methyl red solution, and after 10 min

neutralize the mixture with 10% w/w ammonia solution. To the neutral liquid add 1 ml 5% potassium cyanide solution, 15 ml 0.1 M EDTA solution and 3 ml buffering solution. After 10 min—and immediately before the subsequent titration—add 10 drops of eriochrome black T solution, and titrate the mixture with 0.1 M magnesium sulphate solution until its greenish*-blue colour turns into purple-violet.

After the above procedure all the insoluble and colouring materials, interfering cations, as well as the excess of EDTA, are eliminated from the solution and the titration of AsO_4^{3-} ions with 0.1 M magnesium sulphate solution begins.

For the titration fill up the burette, used for the foregoing titration. To the reaction mixture add about 75% of the titrant presumably consumed. The colour of the mixture becomes purple after adding the titrant. Shake the mixture for 1 to 2 min—while the crystalline magnesium ammonium arsenate begins to separate—and the mixture resumes its original colour. Continue the titration at

Table 2. *Assay of Plant Protecting Materials, containing Calcium Arsenate by Titration with 0,1 M Solution of Magnesium Sulphate*

Taken for assay: 5 ml stock solution, corresponding 200 mg of the sample

Nr. of sample	0.1 M $MgSO_4$ solution consumed	Arsenate as As_2O_5 recovered		Deviation from the mean value		Standard deviation*
		individually	in the mean			
	ml	mg	mg	mg	%	%
1.	7.00	80.5		+ 0.1	+ 0.12	
	7.00	80.5	80.4	+ 0.1	+ 0.12	0.21
	6.98	80.2		— 0.2	— 0.25	
2.	7.10	81.5		—	—	
	7.10	81.5	81.5	—	—	—
	7.10	81.5		—	—	
3.	7.05	81.0		— 0.2	— 0.24	
	7.08	81.4		+ 0.2	+ 0.24	
	7.05	81.0	81.2	— 0.2	— 0.24	0.28
	7.08	81.4		+ 0.2	+ 0.24	
4.	7.05	81.0		+ 0.2	+ 0.25	
	7.08	81.4		+ 0.6	+ 0.75	
	7.00	80.4	80.8	— 0.4	— 0.50	0.61
	7.00	80.4		— 0.4	— 0.50	
5.	6.20	71.2		—	—	
	6.20	71.2		—	—	
	6.15	70.7		— 0.5	— 0.70	
	6.25	71.8	71.2	+ 0.6	+ 0.84	0.49
	6.20	71.2		—	—	
	6.18	71.1		— 0.1	— 0.14	

* The standard deviation calculated according to the usual methods (e.g. the one described by Kaiser and Specker[5]) amounts to 0.57%, if all the 20 titrations, conducted on 5 samples, are considered.

* The greenish tint is caused by the yellowish colour of the stock solution.

the usual rate until the colour of the mixture changes again into stable purple-violet, indicating the appearance of the magnesium-eriochrome black T complex in the mixture.

Each ml of 0.1 M magnesium sulphate solution is equivalent to 13.891 mg AsO_4^{3-}, or 7.491 mg As, or to 11.491 mg of As_2O_5 respectively.

5 samples of plant protecting materials, received for control from 3 different sources, were assayed by the procedure described. The results are presented in Table 2 (p. 18). Table 3 offers comparisons between

Table 3. *Comparison of Three Methods used for the Assay of Plant Protecting Materials, containing Calcium Arsenate as Active Ingredient*

Nr. of sample	Arsenic as As_2O_5 recovered		
	by the recommended procedure, titrating with 0.1 M $MgSO_4$ (arsenate*) %	by titrating with $KBrO_3$ after distillation and reduction of arsenate[6] (total arsenic) %	by direct iodometric titration[4] (arsenate) %
1.	40.6	41.8	41.6
2.	41.3	42.2	41.7
3.	41.2	41.9	41.7
4.	40.9	42.0	42.2
5.	36.0	36.1	36.1

*The values are calculated from the data of Table 1

results of determinations conducted by the above method, and those obtained by direct iodometric titration of the same stock solutions, as well as by the bromatometric determination of the total amount of arsenic present, after distillation and reduction according to the prescription of TERÉNYI and PÁSKUJ[7].

As it may be seen from Table 2, the standard deviation of the recommended method (according to KAISER and SPECKER[5]) is 0,57%, and thus the procedure is sufficiently precise for serial assay of arsenate in technical products, containing calcium arsenate as active ingredient e.g. of plant protecting materials.

According to the data shown in Table 3 both earlier methods give somewhat higher results than the new one (by 1 to 3% relative). This is quite natural taking in view the possible arsenite content, and the iron, resp. copper content of the technical product in question. Both circumstances tend—of course—to increase the results.

The authors are indebted to engineer L. FOKÁSSY, department leader at the State Institute for Agricultural Quality Control, as well as to engineeress P. FODOR and Mr. GY. JOSEPOVITS, scientific collaborators of the Research Institute for Plant Protection, for kindly supplying some of the samples for the experiments.

Summary

For the convenient and sufficiently accurate determination of AsO_4^{3-}-ions in technical products containing different filling, suspending and

colouring materials, as well as impurities—e.g. for the assay of arsenate containing plant protecting materials—the following procedure is recommended.

About 5 g of the sample is dissolved, resp. extracted with 4 N hydrochloric acid, and aliquots of the clear filtrate are titrated after elimination of the interfering metal ions by combining them with complexing agents (potassium cyanide and disodium ethylenediamin tetraacetic acid) in a properly buffered medium. The titration with 0.1 M $MgSO_4$ solution is conducted in the presence of eriochrome black T solution as indicator, first time for eliminating the excess of EDTA added, and afterwards to determine the AsO_4^{3-} ions, after adding about 40% of ethanol.

The procedure may be useful chiefly for serial routine analyses.

References

[1] Bakács-Polgár, E.: Magyar Kémiai Folyóirat **60**, 229 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **147**, 123 (1955). — [2] Bakács-Polgár, E., and L. Szekeres: Magyar Kémiai Folyóirat **62**, 296 (1956); cf. Z. analyt. Chem. **157**, 367 (1957). — [3] Erdey, L.: Einführung in die chemische Analyse (Ungarisch) Bd. II, p. 181. Budapest 1951. — [4] Győry, S.: Z. analyt. Chem. **32**, 415 (1893). — [5] Kaiser, H., and H. Specker: Z. analyt. Chem. **149**, 46 (1956). — [6] Schulek, E., and P. v. Villecz (as quoted by L. Erdey): Einführung in die chemische Analyse (Ungarisch) Bd. II, pp. 148, 154, 155 (1955). — [7] Terényi, S., and J. Páskuj: Kisérletügyi Közlemények **34**, 2 (1931). — [8] Winkler, L.: Ausgewählte Untersuchungsverfahren für das chemische Laboratorium, pp. 103—104. Stuttgart 1931.

Dr. Bakácsné, Polgár Erzsébet, Budapest, XII, Gaál József-u. 28/a.—Prof. Dr. Szekeres, László, Budapest, VII, Peterdy-u. 12.—Dr. Láng, Béla, Budapest, II, Kelemen László-u. 7

Chemical Laboratories, B. R. College, Agra University (India)

Studies in Bivalent Chromium Salts

Part I

Standardisation of Chromous Solutions with Ferric and Cupric Salts, Using Visual Indicators

By

J. P. Tandon and R. C. Mehrotra

(Eingegangen am 27. Mai 1957)

The procedures of volumetric analysis based upon the use of reducing agents are relatively few as compared with acidimetric and alkalimetric, oxidation and precipitation methods. This has been largely due to the want of a sufficiently powerful reducing agent, which could be maintained at a constant strength for a reasonable period. Besides the

commonly employed reductants (ferrous and stannous salts), titanous and vanadous salts are now widely used. As early as 1847, EBELMEN[6] first drew attention to the strong reducing properties of titanous salts and in 1926 A. S. RUSSEL[11] used vanadous salts in volumetric analysis. However, chromous salts are stronger reducing agents than even the above two, as shown by the values, of redox potentials in the following Table 1.

Table 1

	Lower stage of oxidation	Higher stage of oxidation	Eo_H
1.	Fe^{2+}	Fe^{3+}	+ 0.75
2.	Sn^{2+}	Sn^{4+}	+ 0.2
3.	Ti^{3+}	Ti^{4+}	— 0.04
4.	V^{2+}	V^{3+}	— 0.20
5.	Cr^{2+}	Cr^{3+}	— 0.41

Chromous salts have thus a very strong reducing tendency. In 1922, DIMROTH and FRISTER[5] used chromous chloride solution for titrating γ, γ'-dipyridyl and recommended it as "a very convenient reducing agent, well suited for titration and scarcely changing its titer with time", provided that it is properly stored and used. But its ready oxidisability by atmospheric oxygen and other reagents, and the deep green colour of the chromic ion have stood in the way of its wide applicability. However, compared to titanous solutions there is an advantage also that chromous solutions can be prepared more easily in the requisite degree of purity[10]. Due to a higher value of redox potential, chromous salts are stronger reducing agents and the reduction is more facile as well as cleaner than with the titanous salts.

FLATT and SOMMER[7], ZINTL and Collaborators[15,16,17,18] and BRINTZINGER and coworkers[2,3,4] have described its use in the potentiometric determinations of iron, tin, mercury, silver, copper, gold, arsenic, antimony, bismuth, vanadium, tungsten and molybdenum, either alone or in mixtures. However, the end-points were determined potentiometrically by all the above workers. In the present investigations, the end-points were determined visually thereby extending its utility.

A number of methods have been employed by different workers for the preparation of chromous solutions. DIMROTH and FRISTER[5] dissolved crystallised chromous chloride in water, that had been boiled and saturated with carbon dioxide. TRAUBE, BURMEISTER and STAHN[14], as well as ASMANOW[1] reduced chromic salts electrolytically. K. SOMEYA[12] obtained chromous solution by reducing chromic salts with zinc or lead amalgam.

BRINTZINGER[3] reduced potassium dichromate by boiling with concentrated hydrochloric acid and the resulting solution was finally treated with zinc. This method was preferred by ZINTL and coworkers

also. Thornton and Sadusk[13] obtained a comparatively stable solution containing little zinc by slowly passing a sulphuric acid solution of dichromate through a column of amalgmated zinc.

In the present investigations, the solution was kept under pure hydrogen, generated by a Kipp's apparatus following the procedure described by Lingane and Pecsok[1].

Experimental

Materials: Ferrous ammonium sulphate, copper sulphate, granulated zinc and mercuric chloride were of B. D. H. Analar quality. Chrome alum employed was a C. P. sample.

Solutions used:

(i) *Chromous sulphate:* About 60 g of chrome alum (violet) were dissolved in a litre of water, containing 20 ml of concentrated sulphuric acid. This was reduced by amalgmated zinc, which was prepared in 0.1 N hydrochloric acid, sufficient for 2—3% amalgamation and then washing well with distilled water.

(ii) *Standard ferric solution:* Prepared by dissolving about 20 g of ferrous ammonium sulphate in 125 ml of 12 N sulphuric acid and oxidising with N/30 potassium permanganate solution until a faint pink colouration was obtained. This was made up to 500 ml.

Apparatus used: The apparatus chiefly consisted of a glass reservoir for reduction and storing the chromous solution, a burette with a side-tube and a hydrogen generator. The hydrogen was purified by bubbling through alkaline permanganate and chromous chloride solutions.

The following indicators have been employed successfully in these estimations:

(i) *Methylene blue:* (0.5% solution in water). The colour change at the end-point is from blue to green.

(ii) *Indigo Carmine:* (0.2% aqueous solution). The colour change at the equivalence point is from blue to brownish red, which ultimately changes to green on shaking.

(iii) and (iv) *Neutral red and methyl red:* (0.1% in 80% alcohol). The colour of the solution changes from bluish violet to green at the end-point.

(v) *Phenosafranine:* (0.2% aqueous solution). The colour changes from violet to bluish violet and finally green at the equivalence point.

All the above solutions were prepared in air-free water and properly stored.

Standardisation with Ferric Solution

Thornton and Sadusk[13] standardised chromous sulphate against a cold solution of ferric sulphate to which a little potassium sulphocyanide was added. They, however, suggest that the accurate end-point can be determined potentiometrically. Lingane and Pecsok[8] standardised potassium dichromate against chromous sulphate electrometrically. To the dichromate solution was added an excess of ferrous sulphate and thus the end point on titration with chromous sulphate indicated the potential change from ferric ion rather than dichromate.

Method. A 150 ml conical flask fitted with a threebored rubber cork was used. In one fitted a tube for bubbling carbon dioxide and the other for inserting the tip of the burette. 20 ml of the ferric solution was taken in the titration vessel and carbon dioxide was bubbled for five to ten minutes to deoxygenate the solution.

Two to three drops of the indicator were added and the solution titrated slowly with chromous solution to a brilliant green colour. In the case of methylene blue, the change is from blue to green and after a little practice it becomes easy to note the end-point. There was no difference in the titre values by changing the indicators except with phenosafranine in which case there was an over consumption of about 0.05 ml of chromous solution, if the reagent was not added quite slowly.

Table 2. *Titration of 20 ml of 0.1024 N Ferric Sulphate with Chromous Sulphate*

Indicator	Colour change	$CrSO_4$ solution used ml	Normality of $CrSO_4$ found N
1. Methylene blue	blue to green	17.6; 17.3	0.1163; 0.1184
2. Indigo carmine	blue to green	17.6; 17.3	0.1163; 0.1184
3. Neutral red	pinkish-violet to green	17.6; 17.3	0.1163; 0.1184
4. Methyl red	violet to green	17.6; 17.3	0.1163; 0.1184
5. Phenosafranine	violet to green	17.6; 17.3	0.1163; 0.1184

Standardisation with Copper Sulphate

ZINTL[15] and later on MURAKI[9] standardised chromous sulphate against copper sulphate potentiometrically. In the present investigation, the end-point was determined visually. As reported by earlier workers also, a large amount of chloride ions must be present in solution, otherwise in aqueous or slightly acidic solution metallic copper gets precipitated. In the presence of hydrochloric acid, the reaction proceeds smoothly according to the following equation:

$$[CuCl_4]^{2-} + Cr^{2+} \rightarrow [CuCl_3]^{2-} + Cl^- + Cr^{3+}.$$

Method. To 20 ml of copper sulphate solution in the titration vessel was added 10 ml of concentrated hydrochloric acid. Carbon dioxide was bubbled for about five minutes and then two drops of the indicator (phenosafranine or neutral red) were added. Chromous sulphate (standardised against ferric salt) was slowly run in from the burette until the colour of the solution just changed from violet to blue to green.

Table 3. *Standardisation of Chromous Sulphate with Copper Sulphate Solution*

	$CuSO_4$ solution ml	Normality of $CuSO_4$ solution N	$CrSo_4$solution used ml	Normality of $CrSO_4$ found against $CuSO_4$ N	Normality of $CrSO_4$ found against ferric solution N
1.	20.0	0.09604	13.0	0.1478	0.1479
2.	20.0	0.09604	19.6	0.0978	0.0979
3.	20.0	0.09570	15.5	0.1234	0.1229
4.	20.0	0.09570	16.2	0.1181	0.1183

Summary

It has been shown that methylene blue, indigo carmine, neutral red, methyl red and phenosafranine serve as excellent internal indicators for the titration of ferric solution against chromous sulphate. It has been further demonstrated that in the presence of a large concentration of hydrochloric acid cupric salts are reduced quantitatively to the cuprous

state. The latter titration can also be carried out with the help of visual indicators. The strengths of the chromous solutions calculated from titrations with ferric and cupric salts are in agreement within experimental error ($\pm$ 0.5%).

The authors' thanks are due to Dr. R. N. SINGH, Professor of Chemistry, B. R. College, Agra, for providing laboratory facility and encouragement.

References

[1] ASMANOW, A.: Z. anorg. Chem. **160**, 209 (1927). — [2] BRINTZINGER, H., and F. OSCHATZ: Z. anorg. Chem. **165**, 221 (1927); cf. Z. analyt. Chem. **75**, 415 (1928). — [3] BRINTZINGER, H., and F. RODIS: Z. anorg. Chem. **166**, 53 (1927); Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **34**, 246 (1928); cf. Z. analyt. Chem. **76**, 290 (1929). — [4] BRINTZINGER, H., and W. SCHIEFERDECKER: Z. analyt. Chem. **76**, 277 (1929). — [5] DIMROTH, O., and F. FRISTER: Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 3693 (1922). — [6] EBELMEN, J. J.: Ann. Chim. Phys. **20**, 385 (1847). — [7] FLATT, R., and F. SOMMER: Helv. chim. Acta **25**, 684 (1942). — [8] LINGANE, J. J., and R. L. PECSOK: Analyt. Chemistry **20**, 426 (1948). — [9] MURAKI, I.: J. chem. Soc. Japan **71**, 407 (1950). — [10] PALLAUD, R.: Chim. analytique **33**, 181 (1951). — [11] RUSSEL, A. S.: J. chem. Soc. **1926**, 497; cf. Z. analyt. Chem. **73**, 307 (1928). — [12] SOMEYA, K.: Z. anorg. Chem. **160**, 355 (1927). — [13] THORNTON, W. M., and J. F. SADUSK jr.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **4**, 240 (1932); cf. Z. analyt. Chem. **112**, 140 (1938). — [14] TRAUBE, H., E. BURMEISTER and R. STAHN: Z. anorg. Chem. **147**, 50 (1925). — [15] ZINTL, E., and G. RIENÄCKER: Z. anorg. Chem. **161**, 374 (1927); cf. Z. analyt. Chem. **73**, 223 (1928). — [16] ZINTL, E., R. RIENÄCKER and F. SCHLOFFER: Z. anorg. Chem. **168**, 97 (1927). — [17] ZINTL, E., and F. SCHLOFFER: Z. angew. Chem. **41**, 956 (1928); cf. Z. analyt. Chem. **76**, 372 (1929). — [18] ZINTL, E., and P. ZAIMIS: Z. angew. Chem. **40**, 1286 (1927); cf. Z. analyt. Chem. **76**, 55 (1929).

Dr. R. C. MEHROTRA, Department of Chemistry, Lucknow University, Lucknow (India)

Government College, Kota, Rajasthan (India)

Electrometric Studies on the Composition of Mercurous Thiosulphate Complexes

By

RAM SAHAI SAXENA

With 4 Figures in the text

(Eingegangen am 1. April 1957)

The formation and composition of mercury(ous) thiosulphate complexes has been studied from conductivity and E.M.F. measurements involving conductometric and potentiometric titrations between $Hg_2(NO_3)_2$ and $Na_2S_2O_3$ at several concentrations of the reactants, both by the direct and the inverse methods. In the direct process, conductivity curves yield two distinct breaks and potentiometric titrations give two maxima in $\Delta E/\Delta C$ at points corresponding to the formation of the

complex $Na_2(Hg_2)_2(S_2O_3)_3$, which changes to $Hg_2S_2O_3$ on further addition of mercurous nitrate. The inverse titrations, both conductometric and potentiometric, give only one point of equivalence suggesting the formation of $Hg_2S_2O_3$. The conductivity titrations give satisfactory results. Potentiometric curves have a regular shape and a sharp jump in potential occurs at the end point. E.M.F. measurements give concordant and very accurate results. Potentiometric titrations, though simple, afford a quantitative method for the determination of mercurous or thiosulphate solutions.

It is well known that the thiosulphates of metals which form insoluble sulphides are very unstable. They decompose to sulphides both in the dry state or when heated with water[10], and hence analytical methods have failed to give a correct view of the composition of these complexes. Our knowledge of mercury thiosulphates is in an unsatisfactory state, vide supra 'Chemical Properties of Thiosulphates'[7].

J. Schnauss[9] mixed moist Hg_2Cl_2 with $Na_2S_2O_3$ solution and by the addition of alcohol obtained the crystals of sodium mercurous thiosulphate which was very deliquescent and soluble in water. Aqueous solutions when boiled, deposited mercuric sulphide.

J. F. W. Herschel[5] suggested the formation of the compound $Na_2Hg_2(S_2O_3)_2 \cdot nH_2O$. G. S. Kirchhoff[6] obtained crystals of potassium mercurous octothiosulphate $5\ K_2S_2O_3 \cdot 3\ Hg_2S_2O_3 \cdot 20\ H_2O$. A. Fock and K. Kluss[4] obtained triclinic prisms of potassium mercurous hexathiosulphate $5\ K_2S_2O_3 \cdot Hg_2S_2O_3 \cdot H_2O$ by adding large excess of $K_2S_2O_3$ to mercurous solutions. R. Behrend[1] reported the formation of $Hg_2S_2O_3$, but could not isolate the salt. F. J. Faktor[3] found that the aqueous solutions of mercurous and mercuric salts are precipitated at boiling point by $Na_2S_2O_3$ with formation of mercuric sulphide. There is, however, hardly any reference in literature to the study of mercurous thiosulphates by physico-chemical methods.

In view of the difficulties associated with analytical work and in the absence of any decisive views on the composition of these thiosulphate complexes, attempts have been made to make a comprehensive study by applying electrometric methods which have given more conclusive evidences on their composition (Saxena and coworkers)[8].

Experimental

Conductometric Titrations

Mercks guaranteed extra pure reagents $Hg_2(NO_3)_2$ and $Na_2S_2O_3$ were used. Air-free conductivity water was used for the preparation of standard solutions and further dilutions. Mercurous nitrate solution was standardised potentiometrically against sodium chloride. The conductivities were measured by Kohlrausch Universal Bridge (W. G. Pye, Ltd.). The alternate current was supplied by a low frequency oscillator (1000 c/s) and the point of balance was indicated by the minima of sound in the headphone. The titration cell was kept immersed in an electrically maintained

thermostat. The conductance obtained after each addition was corrected for the dilution effect by multiplying the observed conductance by V/x, where V refers to the total volume of the solution and x ml is the volume of the reactant already taken in the cell[2]. Curves were plotted between the corrected conductance, thus obtained, and the volume of the titrant. The breaks in the curves correspond to the formation of different compounds. Using different concentrations of the reactants, the titrations were carried out, both by the direct and the inverse methods (i.e. when mercurous nitrate solution from the micro-burette was added to $Na_2S_2O_3$ solution in the conductivity cell and vice versa). Titrations were also done in the presence of varying concentrations of alcohol. 20 ml of the reagent were taken in the cell each time. (See Table 1).

Table 1. *Summary of Observations in Conductometric Titrations*

	Points showing breaks				
	in aqueous solutions		in alcoholic solutions		
	calculated ml	observed ml	calculated ml	observed ml	Formula supported
Direct Titrations (Fig. 1)					
0.2 M $Hg_2(NO_3)_2$ added to 0.04 M $Na_2S_2O_3$					
I break	2.67	2.45	2.4	2.25 in 10% alcohol	
			2.133	2.10 in 20% alcohol	$Na_2(Hg_2)_2(S_2O_3)_3$
II break	4.0	3.80	3.6	3.45 in 10% alcohol	
			3.2	3.15 in 20% alcohol	$Hg_2S_2O_3$
0.05 M $Hg_2(NO_3)_2$ added to 0.01 M $Na_2S_2O_3$					
I break	2.67	2.50	2.4	2.25 in 10% alcohol	
			2.133	2.10 in 20% alcohol	$Na_2(Hg_2)_2(S_2O_3)_3$
II break	4.0	3.80	3.60	3.50 in 10% alcohol	
			2.133	2.10 in 20% alcohol	$Hg_2S_2O_3$
Reverse Titrations (Fig. 2. p. 28)					
0.2 M $Na_2S_2O_3$ added to 0.025 M $Hg_2(NO_3)_2$					
one break	2.5	2.65	2.25	2.30 in 10% alcohol	
			2.0	2.0 in 20% alcohol	$Hg_2S_2O_3$
0.1 M $Na_2S_2O_3$ added to 0.014 M $Hg_2(NO_3)_2$					
one break	2.86	3.05	2.57	2.65 in 10% alcohol	
			2.29	2.30 in 20% alcohol	$Hg_2S_2O_3$

Potentiometric Titrations

Using different concentrations of reactants, potentiometric titrations were performed both by the direct and the reverse methods. A platinised platinum foil was immersed in the solution of the titre and used as an indicator electrode in conjunction with a saturated calomel electrode through a saturated ammonium nitrate bridge. E.M.F. was read on a Cambridge p_H meter. $Hg_2(NO_3)_2$ solution from the micro-burette was added to $Na_2S_2O_3$ solution in the electrode cell and vice versa, and the potential between the platinum indicator electrode and S.C.E. measured and plotted against the volume of the titrant. A sharp deflection in the curve occurs at the end point which is marked by a pronounced maxima in $\Delta E/\Delta C$. The titrations were also carried out in presence of 10% and 20% alcohol. 20 ml of the reagent were taken in the cell each time. (See Table 2, p. 27.)

Table 2. *Summary of Results of Potentiometric Titrations*
Points of Equivalence

$Hg_2(NO_3)_2$	$Na_2S_2O_3$	Calculated ml	Observed from $\Delta E/\Delta C$ in presence of alcohol 0% ml	10% ml	20% ml	Formula supported
			Direct Titrations (Fig. 3, p. 28)			
0.2 M	0.025 M	1.66	1.63	1.65	1.66	$Na_2(Hg_2)_2(S_2O_3)_3$
		2.5	2.43	2.47	2.49	$Hg_2S_2O_3$
0.1 M	0.013 M	1.74	1.72	1.73	1.73	$Na_2(Hg_2)_2(S_2O_3)_3$
		2.66	2.64	2.66	2.67	$Hg_2S_2O_3$
			Reverse Titrations (Fig. 4, p. 29)			
0.025 M	0.2 M	2.5	2.45	2.47	2.48	$Hg_2S_2O_3$
0.013 M	0.1 M	2.66	2.62	2.64	2.65	$Hg_2S_2O_3$

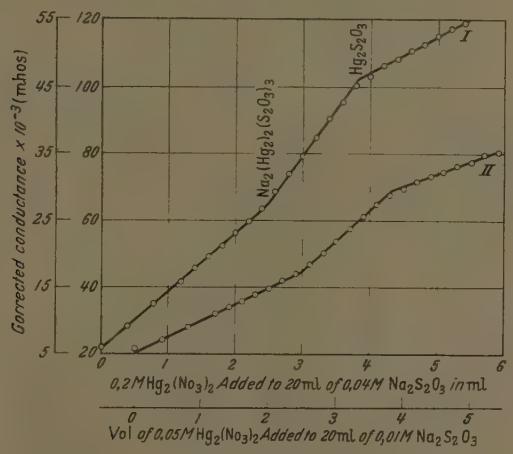


Fig. 1. Direct conductometric titrations

Discussion

It will be observed from Table 1 (Fig. 1) that in direct conductometric titration curves, two distinct breaks are obtained at points where the molecular ratio of the reactants [$Hg_2(NO_3)_2$ and $Na_2S_2O_3$] is as 2:3 and 1:1, corresponding to the formation of the compounds $Na_2(Hg_2)_2(S_2O_3)_3$ and $Hg_2S_2O_3$ respectively. The reverse titrations, however, give only one point of intersection in support of the formation of $Hg_2S_2O_3$. Conductometric titrations give satisfactory results. In aqueous medium, the observed titre values slightly differ from the calculated points of equivalence, but when the titrations are carried out in presence of

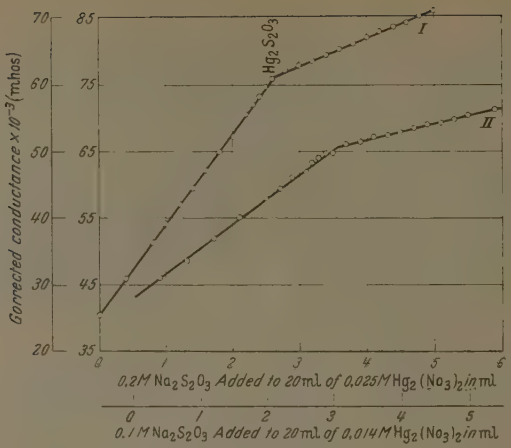

Corrected conductance x10⁻³(mhos)
Hg2S2O3
I
II
0.2M Na2S2O3 Added to 20ml of 0.025M Hg2(No3)2 in ml
0.1M Na2S2O3 Added to 20ml of 0.014M Hg2(No3)2 in ml

Fig. 2. Reverse conductometric titrations

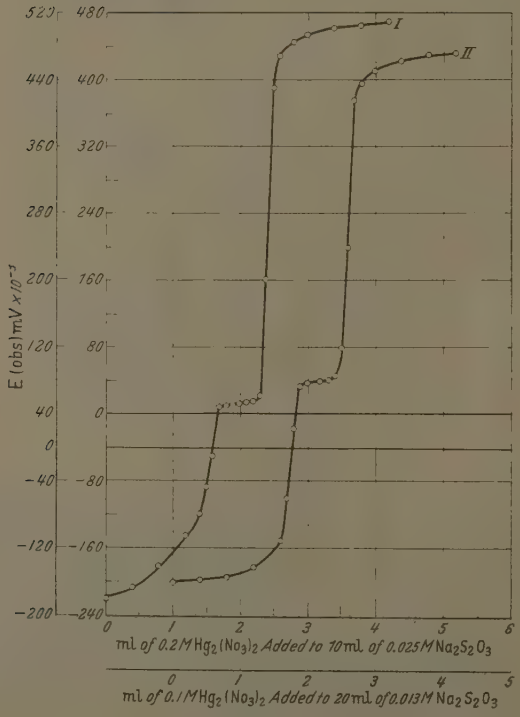


Fig. 3. Direct potentiometric titrations

increasing amounts of alcohol, the observed and the theoretical values almost coincide.

The reaction between mercurous nitrate and sodium thiosulphate can be successfully studied potentiometrically in aqueous and also in alcoholic medium, with either of the substance used as the reagent. The potential becomes constant rapidly after the addition of the reagent, a sharp jump in potential occurs at the end point; the titration curves have a regular shape, and the results are accurate and reproducible. The whole titration takes a little time.

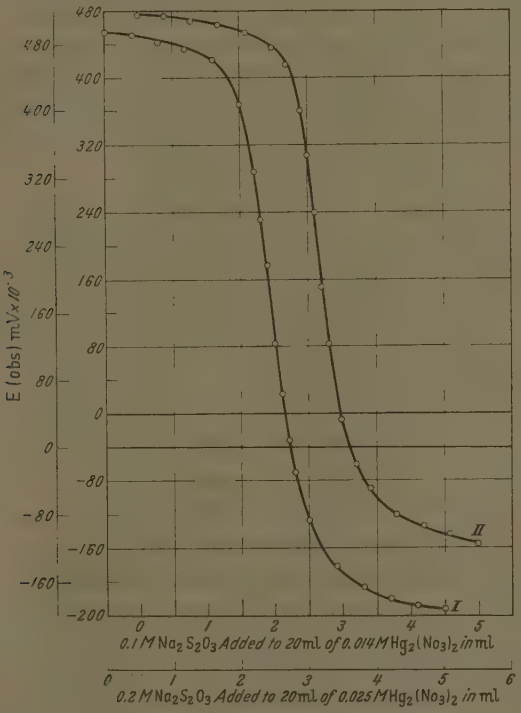


Fig. 4. Reverse potentiometric titrations

The direct potentiometric titrations give two maxima in $\Delta E/\Delta C$, the first, corresponding to the formation of the complex $Na_2(Hg_2)_2(S_2O_3)_3$ which changes to $Hg_2S_2O_3$ on further addition of mercurous nitrate, indicated by the second maxima. A greater jump in potential is observed in the formation of the latter compound $Hg_2S_2O_3$ than in the case of the former. The inverse titrations give a sharp jump in potential at a point

corresponding to the formation of $Hg_2S_2O_3$. The results of conductometric titrations have been confirmed by E.M.F. measurements.

It will be clear from Table 2, that the points of equivalence calculated from the maximum value of $\Delta E/\Delta C$ almost coincide with the theoretical values in aqueous and more so in alcoholic medium. The results are so accurate that the potentiometric method can be recommended for the quantitative determination of mercurous or thiosulphate solutions. The addition of alcohol does not appreciably change the nature of the curves. In presence of 20% alcohol titrations give theoretical results.

In all titrations a white precipitate is first formed, which gradually changes to brown and finally black due to the decomposition of mercurous thiosulphate into mercuric sulphide, but the reaction has no effect on the position of the break in potential or the accuracy of the end point.

The formation of the complex $Na_2(Hg_2)_2(S_2O_3)_3$ as obtained from conductometric and potentiometric results, has not so far been reported in literature.

References

[1] Behrend, R.: Z. physik. Chem. **11**, 480 (1893). — [2] Davies: The Conductivity of Solutions, p. 238. — [3] Faktor, F. J.: Pharmaz. Post **33**, 253 (1900). — [4] Fock, A., and K. Kluss: Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 1351 (1891). — [5] Herschel, J. F. W.: Edinburgh Phil. J. (1) 8, 396 (1819). — [6] Kirschhoff, G. S.: Ann. Gen. Sci. Phys. **5**, 372 (1820). — [7] Mellor, J. W.: A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol. X, p. 547. New York 1923. — [8] Saxena, R. S., and coworkers: J. Indian chem. Soc. **31**, 319 (1954). — [9] Schnauss, J.: Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. (3) **6**, 415 (1875). — [10] Thorne and Roberts: Inorganic Chemistry, 5th Edition, p. 567, 1949.

Prof. Dr. Ram Sahai Saxena, Chemical Laboratories, Government College, Kota (Rajasthan), India

---

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Literatur. H. U. v. Vogel, *Chemiker-Kalender*, unter Mitarbeit von W. Bubam und H. Nahme. VII, 560 Seiten mit 6 Abbildungen, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg. 1956, Ganzleinen, DM 19,60.

Der wohlbekannte Chemikerkalender stellt sich in neuem Format und guter Ausstattung dem Leser vor. In bewußter Beschränkung auf die wichtigsten Tabellen ist für alle in der Chemie Beschäftigten dieses Werk geschaffen worden. An die Tabelle über die internationalen Atomgewichte von 1955 und das periodische System der Elemente schließt sich Abschnitt Maßeinheiten an. Es folgen die Abschnitte Mathematik, Physikalische Eigenschaften der Elemente und Verbindungen, Dichtetabellen, Löslichkeitstabellen, Thermodynamische Tabellen, Dampfdrucke. Die einzelnen Abschnitte sind sorgfältig bearbeitet und der Stoff nach Möglichkeit zu übersichtlichen Tabellen zusammengefaßt.

Es sei darauf hingewiesen, daß auf S. 7, Abschnitt 7 die Faktoren für die Umrechnung von Knoten bzw. Seemeile/h in $cm \cdot s^{-1}$ bzw. $km \cdot h^{-1}$ nicht angegeben

wurden. Als ein Mangel muß empfunden werden, daß die Namen der anorganischen Verbindungen nicht konsequent einheitlich nach der neuen Nomenklatur angegeben werden. So heißt es auf S. 86 z. B. Kaliumeisen(II)-cyanid bzw. Kaliumeisen(III)-cyanid, während auf Seite 470 Kaliumcyanoferrat(II) bzw. Kaliumcyanoferrat(III) angegeben ist. Als weiteres Beispiel sei herausgegriffen S. 92 Kohlenstoffdisulfid gegenüber S. 508 Kohlenstoff(IV)-sulfid. KSCN ist in der Übersichtstabelle nur unter Kaliumrhodanid und in der Löslichkeitstabelle S. 472 nur unter Kaliumthiocyanat aufgeführt. Es wäre wünschenswert, hier zu einer einheitlichen Darstellungsweise zu kommen oder in der Übersichtstabelle alle gebräuchlichen Namen für die Verbindungen aufzuführen.

Diese kleinen Schönheitsfehler können aber das Gesamturteil nicht beeinträchtigen, daß nämlich der neue Chemikerkalender wegen seiner vielen Vorzüge als handlicher Ratgeber bestens zu empfehlen ist.

Arbeitsvorschriften für das Pulfrich-Photometer. VEB Gustav Fischer Verlag, Jena. Sammlung I: Photometrische Bestimmungen in klinischen und physiologischen Laboratorien. Herausgegeben von Jenoptik Jena G.m.b.H. 91 Blätter (mit 5 Abb. und 1 Nomogramm im Text), 3 Beiblättern, 1 Gebrauchsanleitung zum Pulfrich-Photometer (54 Seiten mit 25 Abb. im Text). 220 × 172 mm. 1956. Ringbuch in Lederin geb. 20,— DM. — Sammlung II: Photometrische Bestimmungen in der Pharmazie, Lebensmittelchemie, Toxikologie und Arbeitsmedizin. Herausgeber: Jenoptik Jena G.m.b.H. Zusammengestellt und bearbeitet von Joachim Richter. 130 Seiten mit 8 Eichkurven im Text, 1 Gebrauchsanleitung zum Pulfrich-Photometer (54 Seiten mit 25 Abb. im Text), 1 Schutzhülle (zum Gebrauch einzelner Blätter am Arbeitsplatz). 220 × 172 mm. 1956. Ringbuch in Lederin geb. 25,— DM.

Die als dritte Auflage des Buches „Klinische Kolorimetrie" erschienene Sammlung I liegt ebenso wie Sammlung II in praktischer Ringbuchform und guter Ausstattung vor. Es werden in Sammlung I 73 schematisierte Arbeitsvorschriften für die klinische Laboratoriumspraxis gegeben. Alle Vorschriften sind nach folgendem Schema aufgebaut: Literatur, Grundlage, Reagentien, Ausführung, Bezugsflüssigkeit, Schichtdicke, Filter, Berechnung, Normalwerte, Bemerkungen. Der Abschnitt „Ausführung" ist so gehalten, daß danach gearbeitet werden kann. (In Vorschrift I/P 8 unter Reagentien (1) muß es statt 10,7 ml 11,3 ml n Natronlauge heißen). An die Arbeitsvorschriften schließen sich bei Sammlung I Beiblätter mit Mischungsregel, Atomgewichtstabelle und erste Hilfe bei Laboratoriumsunfällen an. Sammlung II ist prinzipiell ähnlich aufgebaut und enthält 54 Vorschriften, die für pharmazeutische, lebensmittelchemische, toxikologische und arbeitsmedizinische Laboratorien gedacht sind. Hier fällt auf, daß neben durchaus brauchbaren Arbeitsvorschriften solche zu finden sind, die bedenklich knapp gehalten sind. Um Fehlergebnisse zu vermeiden, sollte bei diesen Vorschriften z. B. bei Fluor II/F 1 angegeben werden, daß diese nur als Anhalt zu werten sind und daß für jeden besonderen Fall die Fachliteratur heranzuziehen ist. Erwähnt sei noch, daß bei der Bestimmung des Mangans nach der Oxydation zweckmäßigerweise die Lösung auf ein bekanntes Volumen aufzufüllen und erst dann zu messen ist.

Die bekannte Gebrauchsanleitung zum Pulfrich-Photometer beschließt beide Werke, die in der Praxis sicher gern Benutzung finden werden. W. Schneider

Über die potentiometrische Bestimmung von Metallen als Sulfiden unter Verwendung von Indicatorelektroden aus natürlichen Mineralien berichten V. A. Kremer und E. I. Vail[1]. Zur Bestimmung gelangen Silber, Kupfer, Zink, Cadmium u. a. Metalle allein und nebeneinander durch Titration mit einer 0,05 m bis 0,1 m Natrium-

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 146—150 (1957) [Russisch]. Univ. Charkov.

sulfidlösung, die durch eine 1—2 cm dicke Vaselinölschicht vor Luftoxydation geschützt wird und deren Titer sich dann auch im Laufe einiger Monate nicht ändert. Die Indicatorelektroden bestehen aus Galenit (PbS), Pyrit (FeS_2), Argentit (Ag_2S) und anderen natürlichen Mineralien. Diese Sulfide besitzen in sulfidionenhaltigen Lösungen ein konstantes und sich schnell einstellendes Potential, das von der Konzentration der Sulfidionen abhängt. Die Elektroden sind leicht herzustellen, handlich und erfordern keine spezielle Aufbewahrung. Dank der hohen elektrischen Leitfähigkeit der Sulfide sind die Messungen mit den üblichen potentiometrischen Geräten ohne Verstärkeranlagen ausführbar. Die Titration wird immer in gepufferten Lösungen ausgeführt, da das Potential p_H-abhängig ist. — *Darstellung der Argentitelektrode.* Man bedeckt 5—7 mm starke Stücke natürlichen Argentits an einem Ende elektrolytisch mit Silber und lötet mit Zinn eine 2 mm starke Leitung an. Die Lötstelle wird mit Paraffin isoliert. Die Elektrode wird mit Schmirgelpapier abgerieben, mit Wasser gespült und dann verwendet. Eine künstliche Elektrode stellt man her, indem man frisch gefälltes Silbersulfid unter Luftausschluß bei 850° C glüht und an den Sulfidkönig einen Silberdraht anlötet. Lötstelle und Draht werden mit einem Lacküberzug versehen. — *Analyse von Messing.* 0,4—1 g Messing löst man in 10 ml Salpetersäure 1 : 1, erhitzt zur Entfernung der Stickoxyde und füllt auf 100 ml auf. Eine Abnahme von 10 ml versetzt man mit 20—30 ml einer Ammoniakpufferlösung, die je 1 Mol Ammoniak und Ammonnitrat enthält. Man erhitzt auf 70—80° C und titriert mit der Natriumsulfidlösung. Den Titer der Lösung bestimmt man für Kupfer und Zink gesondert. Genaue Ergebnisse werden nur erhalten, wenn man zwei Elektroden verwendet: mit der einen titriert man bis zum ersten Potentialsprung das Kupfer; die Lösung wird dann wieder erhitzt, und mit der zweiten Elektrode wird das Zink titriert. Bei einem Gehalt von etwa 68% Cu und 32% Zn streuen die Titrationsergebnisse um 0,3—0,4% um die Mittelwerte. Das Potential der Argentitelektrode stellt sich momentan ein und ist sehr genau reproduzierbar. Titriert man das System Cu^I-Zn, so erhält man noch besser reproduzierbare Werte, wohl wegen der besseren Kristallisierbarkeit des Cu_2S. — *Die Titrationen lassen sich auch unter Gegenschaltung des Umschlagspotentials durchführen.* Gegen eine gesättigte Kalomelelektrode gemessen beträgt im Äquivalenzpunkt bei 70—80° C in Ammoniakpufferlösungen für das System Cu^{II}-Zn und Cu^I-Zn das Potential der Argentitelektrode für Cu^{II} 300 mV, für Cu^I 350 mV, für Zn 590 mV. Man setzt zu 10 ml der wie oben bereiteten Lösung des Messings 20 ml des Ammoniakpuffers und 1 ml einer 2%igen Hydrazinhydratlösung, erhitzt auf 70—80° C und titriert nach der Entfärbung mit Natriumsulfidlösung zunächst schnell bis zum Potential 250 mV, dann tropfenweise bis zum Potential 350 mV. Hierauf wechselt man die Elektroden, erhitzt auf 70—80° C und setzt bis 550 mV schnell, dann bis 590 mV langsam Natriumsulfidlösung zu. Dabei wird kräftig gerührt und die Temperatur konstant gehalten. — Vor der eigentlichen Analyse muß mit der frisch hergestellten Elektrode ein- oder zweimal titriert worden sein, da die ersten zwei Bestimmungen zu niedrige Werte geben. Die Elektroden sind nach der Analyse mit destilliertem Wasser abzuspülen, die „Kupferelektrode" muß außerdem mit Filtrierpapier von Kupfersulfidteilchen gesäubert werden; die „Zinkelektrode" darf erst in die Lösung getaucht werden, wenn das Kupfer ausgefällt ist. — *Analyse von Sulfidlösungen.* Am besten eignet sich wieder die Argentitelelektrode. 10 ml Natriumsulfidlösung mit etwa 0,2—0,002 g Na_2S werden mit 100 ml einer 0,1 n NaOH-Lösung verdünnt. Man titriert mit einer eingestellten ammoniakalischen Zinksalzlösung. Verwendet man ammoniakalische Silbernitratlösung, so werden der zu titrierenden Lösung einige Tropfen Ammoniak zugesetzt. Thiosulfat stört bis zu 25 g/l nicht, wenn man mit Silbernitratlösung titriert; Sulfit, Natriumsulfat und Natriumcarbonat stören ebenfalls nicht. W. Böhm

Zur Konduktometrie in gut leitenden Lösungen verwendet F. SPILLNER[1] ein Vier-Elektroden-Verfahren. Zur Ausschaltung von Störeffekten an den Elektroden wird hierbei die übliche Widerstandsmessung an den Stromzuführungselektroden durch die Messung des Spannungsabfalls an zwei zusätzlichen Feldelektroden ersetzt. Das Verfahren bietet den besonderen Vorteil, daß unabhängig von der Leitfähigkeit der Lösungen bei niedriger Meßfrequenz gemessen werden kann, ohne daß besondere Abgleichmethoden hinzugezogen werden müssen. Verwendete Elektroden, auch eine Eintauch- und eine Durchflußelektrode, die zweckmäßigste Schaltung und Spannungsmessung, sowie Schaltung und Aufbau eines netzbetriebenen Vier-Elektroden-Gerätes sind ausführlich angegeben; als Anwendungsbeispiele sind Messungen an Lösungen von *Ammoniumsulfatsalpeter*, an starken *Mineralsäuren* sowie die *K_2O-Titration* mit Kalignost in einem Volldünger beschrieben. K. CRUSE

Über die Entwicklung der Dead-stop-Titrimetrie während der neuesten Zeit liegt ein umfassender Bericht von J. T. STOCK[2] mit 65 Literaturzitaten vor. Die Technik wie die theoretischen Grundlagen, aber auch die *neueste Entwicklung der Fischer-Titration. Titrationen mit Metallionen* und eine große Reihe verschiedenster weiterer Anwendungen sind darin behandelt bzw. aufgeführt. K. CRUSE

Verfahren zur schnellen Auswertung massenspektrometrischer Daten. Die Analyse höhermolekularer Kohlenwasserstoffe, etwa von Gasölfraktionen, erfordert die Auswertung von 400—500 Massenspektrometer-Peaks, was eine sehr eintönige und zeitraubende Beschäftigung ist. B. K. FRITTS und C. G. PEATTIE[3] schlagen zur Erleichterung die Ausmessung der Peakhöhen mit einem Koordinatenmeßgerät vor. Der Auswerter stellt die Meßlinie des Koordinatenmeßgerätes auf den Peak des Massenspektrogrammes ein, wodurch eine der Peakhöhe proportionale Spannung dem Meßgerät entnommen und einem Zahlendrucker oder Streifenlocher zugeführt werden kann. Die Reproduzierbarkeit auch gegenüber der bisherigen Methode ist sehr gut. Der Zeitbedarf wird von fast 2 Std auf etwa 25 min gesenkt. Als Beleganalysen sind die *Gruppenanalysen von zwei Benzinfraktionen* mit 85/114° C und 114/156° C Siedebereich und eine *Petroleumgruppenanalyse* im Siedebereich 180/250° C angegeben. J. RASCH

Untersuchungen über die qualitative anorganische Analyse. R. BELCHER[4] fordert am chemisch-analytischen Unterricht interessierte Personen auf, einem Komitee ihre Beobachtungen und Anregungen über Fragen der qualitativen Analyse mitzuteilen. Das „Midlands Qualitative Inorganic Analysis Committee" wurde im August 1954 gegründet, um einander widersprechende Angaben einzelner Lehrbücher zu überprüfen und einen verläßlichen Analysengang im Halbmikromaßstab auszuarbeiten.

Im Anschluß an die vorstehende Veröffentlichung beschreiben R. BELCHER und H. WEISZ[5] einen *Analysengang für den Nachweis der Anionen*, der 39 Anionen umfaßt, von denen 24 im Analysengang direkt erkannt werden können. Carbonat, Sulfat, Nitrat, Nitrit, Cyanat, Acetat und Formiat werden nach bekannten Methoden zunächst nachgewiesen, ebenso Fluorid, Sulfid, Cyanid, Thiosulfat, Permanganat, Hypochlorit, Silicofluorid und Persulfat. Den sich anschließenden systematischen Trennungsgang der Anionen stören Cyanid, Thiosulfat und Permanganat. Diese müssen deshalb, falls sie anwesend sind, mit Wasserstoffperoxyd

[1] Chemie-Ing.-Techn. **29**, 24—27 (1957). Gewerkschaft Victor, Castrop-Rauxel.
[2] Metallurgia (Manchester) **55**, 48—52 (1957). Univ. Storrs, Conn. (USA).
[3] Analyt. Chemistry **28**, 1518—1520 (1956). Shell Development Co., Houston, Tex.
[4] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1842—1846. Univ. Birmingham (England).
[5] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1847—1855.

zerstört werden. Man kocht also den Sodaauszug mit Wasserstoffperoxyd und filtriert etwa entstandenes Mangandioxyd (aus MnO_4^-) ab. Man fügt zu 2 Tropfen einer konz. Silbernitratlösung in einem Zentrifugenglas tropfenweise eine Lösung aus 25 ml gesättigter Ammoniumcarbonat-10 ml Ammoniak-Lösung und 100 ml Wasser zu, bis der gebildete Niederschlag gerade wieder in Lösung gegangen ist. Jetzt gibt man 1 ml des Sodaauszuges zu und zentrifugiert den Niederschlag der Silbersalze ab. Dieser enthält Cl^-, Br^-, J^-, SCN^-, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, AsO_3^{3-}, JO_4^- und S^{--}. Die Cyanoferrate werden durch Behandlung eines Teiles der Fällung mit salzsaurer Eisen(III)- bzw. Eisen(II)-chloridlösung durch die Blaufärbung nachgewiesen. Sulfid erkennt man an einer Schwarzfärbung nach Versetzen eines Teiles der Fällung mit 2 Tropfen 10%iger Thiosulfatlösung auf Filterpapier. Perjodat und Arsenit werden mit Salpetersäure aus der Fällung herausgelöst, die Lösung wird ammoniakalisch gemacht und mit H_2O_2 versetzt. Nach 3 min säuert man mit Salpetersäure an und erkennt an einer weißen Fällung Perjodat. Die Lösung kann Arsenat (aus Arsenit) enthalten, welches an der rotbraunen Fällung mit $AgNO_3$ aus schwach essigsaurer Lösung erkannt wird. Die Halogenide und Rhodanid werden mit Zink und Essigsäure in lösliche Salze übergeführt und Jod wird nach Oxydation mit Salpetersäuredämpfen mit Stärke, Brom nach Oxydation mit H_2O_2/Essigsäure mit Fluorescein, Chlor nach Behandeln mit H_2O_2/Essigsäure, Salpetersäure und Oxin nach Zugabe von Silbernitrat als Silberchlorid, und das Rhodanid als $Fe(SCN)_3$ nachgewiesen. Im Filtrat der ursprünglichen Fällung des Sodaauszuges säuert man mit Salpetersäure an und schüttelt mit Benzol Salicylat und Benzoat aus, die man mit Eisen(III) (verschiedene Färbung) nachweist. Beim Ansäuern des ursprünglichen Filtrates werden die Silbersalze von Bromat und Jodat sowie SiO_2 ausgefällt. Die Halogenate werden mit Zink und Essigsäure reduziert und wie oben nachgewiesen. Das Filtrat wird ammoniakalisch gemacht und mit 4 Tropfen 1 m Calciumnitratlösung versetzt. Der anfallende Niederschlag enthält Fluorid, Oxalat, Tartrat, Phosphat und Arsenat, von denen Fluorid und Oxalat in Essigsäure gelöst und mit der Wassertropfenprobe bzw. mit Permanganat nachgewiesen werden können. Tartrat wird nach Feigl mit dem Silberperjodatreagens, Arsenat nach Reduktion mit Hydroxylamin mit H_2S und Phosphat mit dem Tartrat-Molybdatreagens nach Feigl nachgewiesen. Zum Filtrat der Calciumfällung fügt man 0,25 m Bariumnitratlösung und fällt so Chromat und Sulfat, die wie üblich identifiziert werden. Im Filtrat befinden sich noch Bromat, Borat, Citrat und Succinat, deren Nachweise im Original beschrieben sind. K. Brodersen

Um die qualitative Mikroanalyse durch Mikrokristallfällung systematischer zu gestalten teilt M. E. Steimetz[1] die Reagentien für anorganische Ionen in vier Gruppen, A, B, C und D. A dient zum Nachweis der Alkalien, B für die Erdalkalien, mit C und D werden Anionen nachgewiesen. Zum Beispiel zeigt A_1 NH_4^+ als Silicowolframat, A_2 Na^+ als Na-Zn-Uranylacetat an. Mit A_3 wird Kalium als Perchlorat, mit A_4 werden Rb und Cs als Cd-Doppelchloride nachgewiesen. B_2 besteht aus Carbonat, Phosphat und Oxalat und fällt Mg, Ca, Sr und Ba. B_3 enthält SO_4^{2-}-Ionen. C_1 ist Ag- und Li-Nitrat, C_2 Ammoniak, C_3 ein Ca-Salz, C_4 Dimethylglyoxim. D_1 enthält Fe^{3+}-Ionen, D_4 Ammoniummolybdat. Bei der Analyse verwendet man 4 Tropfen der Lösung und kann zum ersten Tropfen nacheinander alle A-, zum zweiten alle B-Reagentien geben usw. — In ähnlicher Weise werden auch organische Substanzen analysiert, zum Teil mit den gleichen Reagentien, zum Teil aber auch mit anderen, wie R_1 (Alkohol, Choroform, Äther) oder R_2 Jodjodkaliumlösung. (Ausführliche Beschreibung in „Caractérisation microscopique systématique des Produits chimiques organiques et minéraux", Paris.) G. Denk

[1] Chim. analytique **38**, 365—366 (1956). Fac. Pharmacie, Nancy (Frankreich).

Die Verwendung der Ringofen-Technik[1] bei radioaktiven Substanzen haben H. Weisz und F. Scott[2] untersucht. Man verwendet die *Autoradiographie* zur Sichtbarmachung des Ringes auf dem Filterpapier. Noch 0,01 μc ^{32}P ließen sich nach 12 stündiger Belichtung eines Ilford-Röntgenfilmes nachweisen. Die Methode eignet sich zur Anreicherung extrem kleiner Mengen radioaktiver Substanzen.

K. Brodersen

Über Reagentien aus den Heteropolysäuren von Molybdän und Wolfram. L. Vignoli, B. Cristau und A. Pfister[3] stellen in umfangreichen Tabellen viele *Farbreaktionen von Phosphormolybdat, -wolframat und -wolframat-molybdat mit reduzierenden anorganischen und organischen Substanzen* zusammen und beschreiben die Bestimmung von Phenol, Brenzcatechin, Ascorbinsäure und Morphinchlorhydrat mit den Reagentien von Wavelet (70 g Molybdänsäure + 140 g Natriumcarbonat + 20 g Dinatriumphosphat + 200 g Salpetersäure im l), von Folin und Denis (100 g Natriumwolframat + 80 ml 85%ige Phosphorsäure im Liter) und von Folin und Ciocalteu (100 g Natriumwolframat + 25 g Natriummolybdat + 50 ml 85%ige Phosphorsäure + 100 ml konz. Salzsäure + 150 g Lithiumsulfat im Liter) näher. Von diesen Reagentien ist das von Folin und Ciocalteu das empfindlichste, während die beiden anderen eine größere Selektivität besitzen. Die Lichtabsorption wird bei 700 mμ gemessen. — *Phenol.* 1—4 ml 0,0002 m Phenollösung verdünnt man mit so viel Wasser, daß das Endvolumen 10 ml beträgt, gibt 0,5 ml des Reagenses von Folin und Ciocalteu und 4 ml 20%ige Natriumcarbonatlösung hinzu und mißt nach 20 min die Lichtabsorption. — *Brenzcatechin und Ascorbinsäure.* a) 0,5 bis 2,5 ml der 0,0002 m Probelösung verdünnt man, so daß man ein Endvolumen von 10 ml erhält, versetzt mit 1 ml des Reagenses von Wavelet und 3 ml einer 12,7%igen Dinatriumphosphatlösung. Die Ablesung erfolgt in der 70. Minute. — b) 1—3 ml der Lösung werden mit Wasser verdünnt (Endvolumen 10 ml) und mit 0,5 ml des Reagenses von Folin und Denis, 2 ml 1 n Natronlauge und 1,5 ml 1 n Schwefelsäure versetzt. Die Messung kann sofort erfolgen. — c) Zu 0,5—2,5 ml der Lösung, die man mit Wasser wieder auf ein Endvolumen von 10 ml gebracht hat, gibt man 0,5 ml des Reagenses von Folin und Ciocalteu und 4 ml 20%ige Natriumcarbonatlösung und mißt nach 20 min. In allen bisher genannten Fällen ist das Beersche Gesetz erfüllt. — *Morphinchlorhydrat.* 1—5 ml der 0,0002 m Probelösung verdünnt man, daß sich ein Endvolumen von 10 ml ergibt und fügt 1 ml des Reagenses von Folin und Ciocalteu, 2 ml 1 n Natronlauge und 1,9 ml 0,2 n Schwefelsäure hinzu. Das Beersche Gesetz ist nicht erfüllt. G. Denk

Über die Anreicherung von Spurenelementen auf biologischem und chemischem Wege stellt E. Bayer[4] bekannte Beispiele zusammen, welche unter anderem auch Hinweise auf künftige analytische Anwendungsmöglichkeiten geben. So reichert die Aszidie Phallusia mamillata Cuv. durch selektive Komplexbildung in ihrem Blut Vanadium aus dem Meerwasser auf das $0{,}5 \times 10^6$fache an, und auf prinzipiell gleiche Weise sorgt das Ferritin für die Eisenresorption in der Darmwand und für die Eisenanreicherung in Milz und Leber von Säugetieren. Ähnlich wirksam können selektive Ionenaustauschreaktionen zur Anreicherung von Schwermetallen ausgenutzt werden. Unter Beachtung der von der Natur beschrittenen Wege ist es

[1] Weisz, H., Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 140, 376. 460, 785; **1956**, 667; vgl. diese Z. **145**, 31, 32 (1955); **148**, 146 (1955/56); **155**, 43 (1957).

[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1856—1857. Radiochemistry Labor. u. Technical College, Wolverhampton (England).

[3] Chim. analytique **38**, 392—401 (1956). Fac. Méd. Pharm., Marseille (Frankr.).

[4] Experientia (Basel) **12**, 365—368 (1956). Forschungsinst. f. Rebenzüchtung, Siebeldingen, Pfalz.

dem Verf. gelungen, durch Kondensation von Polyaminophenolen mit Dicarbonylverbindungen hochmolekulare Komplexbildner zu erhalten, welche eine ungewöhnliche Spezifität für Schwermetalle, insbesondere Kupfer, Uran, Kobalt und Nickel aufweisen. F. NEUMANN

Über Mikrotitrationen mit Äthylendiamintetraessigsäure haben H. FLASCHKA und F. SADEK[1] umfangreiche Untersuchungen angestellt. Es wird über *Metallbestimmungen im Ultramikrobereich* unter Verwendung von Eriochromschwarz T, PAN und Brenzcatechinviolett als Indicatoren berichtet. Die Titration weniger Mikroliter 0,001 m Metallsalzlösungen in etwa 1 ml Titrationsvolumen wird beschrieben. Die Titrationsbedingungen werden eingehend diskutiert und es wird besonders auf die Wichtigkeit von Blindwert und Glasfehler hingewiesen. Bei genauer Einhaltung der im Original angegebenen Arbeitsvorschriften erhält man Resultate von erstaunlicher Reproduzierbarkeit und Genauigkeit. Die Titrationsendpunkte lassen sich im allgemeinen besser als auf 1 μl 0,001 m Lösung festlegen.
K. MACHNER

Zur Bestimmung von äthylendiamintetraessigsaurem Natrium (ÄDTA) in Mengen von 125 –500 μg auf 8% genau oder von 0,5—1,5 mg auf 2% genau geben O. MENIS, H. P. HOUSE und I. B. RUBIN[2] eine *spektralphotometrische Methode* an. Man überführt die Substanz bei p_H 11 in den Kupferkomplex und photometriert bei 250 mμ. Nickel, Kobalt und Chromat stören. Alle Metalle, deren ÄDTA-Komplexe unbeständiger sind als der Kupferkomplex, stören nicht. — *Ausführung.* Man versetzt 5 ml der 125—1500 μg ÄDTA enthaltenden Lösung mit 4 ml 0,25%iger $CuSO_4$-Lösung, füllt mit 0,1 m Na_2HPO_4-Pufferlösung zur 25 ml-Marke auf, filtriert und mißt die Absorption bei Gehalten bis zu 500 μg in 5 cm-, bei höheren Gehalten in 1 cm-Quarzküvetten bei 250 mμ gegen eine Vergleichslösung der Reagentien. Die Eichkurve wird mit Standard-ÄDTA-Lösungen unter den gleichen Bedingungen gewonnen. Sie ist nur dann eine Gerade, wenn gegen die $CuSO_4$-Pufferlösung gemessen wird. K. BRODERSEN

Photometrische Bestimmung von Indicatorendpunkten. Die Genauigkeit der Endpunktsbestimmung bei acidimetrischen und alkalimetrischen Analysen durch visuelle Beobachtung von Indicatorumschlagspunkten ist im allgemeinen nicht sehr hoch, besonders wenn schwache Basen oder schwache Säuren zu titrieren sind oder wenn die Bestimmungen in nichtwäßrigen Medien auszuführen sind, in denen die Umschlagsintervalle von Indicatoren so breit sein können, daß eine hinreichend genaue Endpunktserkennung ausgeschlossen ist, so z. B. bei der Bestimmung von Harnstoff in Eisessig mit Perchlorsäure. In solchen Fällen führt ein von T. HIGUCHI, C. REHM und CH. BARNSTEIN[3] ausgearbeitetes, allgemein anwendbares photometrisches Verfahren zum Ziel, mit dessen Hilfe maßanalytische Endpunkte mit der sehr großen Genauigkeit von 10^{-2} bis 10^{-4}% bestimmt werden können. Seine Grundlagen sind folgende: Für das Gleichgewicht zwischen einer zu titrierenden schwachen Säure HA, ihrer konjugierten Base A^-, der Indicatorsäure IH^+ und der Indicatorbase I

$$A^- + IH^+ \rightleftharpoons HA + I$$

gilt nach dem MWG:

$$K = \frac{[HA]\,[I]}{[A^-]\,[IH^+]} = \frac{K_1}{K_A}.$$

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 1—18. Nation. Res. Centre, Dokki-Cairo (Ägypt.).
[2] Analyt. Chemistry **28**, 1439—1441 (1956). Nat. Lab., Oak Ridge, Tenn.
[3] Analyt. Chemistry **28**, 1506—1510 (1956). Univ. Madison, Wisc. (USA).

Ist die Gesamtmenge der zu titrierenden Säure einem Volumen S der Maßflüssigkeit (starke Base) äquivalent und sind X ml Base zugesetzt, dann gilt

$$K = \left(\frac{[I]}{[IH^+]}\right) \cdot \frac{S - X}{X} \quad \text{bzw.} \quad X \cdot K\left(\frac{[IH^+]}{[I]}\right) = S - X .$$

I. Sofern K genügend klein ist ($K < 0{,}05$), d. h. ($pK_I - pK_A$) $\geqq 2$, gilt in der Nähe des Endpunktes, wenn $X \approx S$ ist, in guter Näherung

$$S\,K \cdot \left(\frac{[IH^+]}{[I]}\right) = S - X .$$

Trägt man also $[IH^+]/[I]$ gegen den Basenverbrauch X auf, dann erhält man eine Gerade, die die X-Achse im Äquivalenzpunkt bei S schneidet. Der Schnittpunkt läßt sich um so genauer bestimmen, je steiler die Gerade abfällt, je kleiner also K ist.

II. Bei $K > 0{,}05$ benutzt man die Ausgangsgleichung in der Form

$$\frac{1}{X} = \frac{1}{S} + \frac{K}{S}\left(\frac{[IH^+]}{[I]}\right).$$

In diesem Falle trägt man also den Kehrwert des Basenverbrauchs X gegen $[IH^+]/[I]$ auf und erhält den genauen Äquivalenzpunkt durch Extrapolation der Meßwerte auf die 1/X-Achse, die im Punkte 1/S geschnitten wird. Aus der Neigung der Geraden kann auch der genaue Wert von K bestimmt werden. — Bei der Ausführung der Bestimmungen müssen die Probenlösungen und die Maßflüssigkeit den Indicator in der gleichen Gesamtkonzentration enthalten. $[IH^+]/[I]$ ist gleich $(A_b - A)/A$, worin A_b die Absorption der reinen Indicatorbase und A die während der Titration gemessenen Absorptionen sind. Zum Beleg des Verfahrens werden *Titrationen von wäßrig gelöster Benzoesäure mit Natronlauge* gegen Bromthymolblau (I), die *Bestimmung von Triphenylguanidin in Eisessig mit Perchlorsäure* gegen Chinaldinrot (I) und die *Bestimmung von Harnstoff in Eisessig mit Perchlorsäure* gegen Malachitgrün bzw. Nilblau A (II) angeführt. Die Extinktionen werden bei den Wellenlängen 615 mμ, 533 mμ, 622 mμ bzw. 632 mμ nach Basenzusätzen von je 0,01—0,2 ml gemessen. Die gefundenen Standardabweichungen liegen in der Größenordnung $s = 10^{-5}$—10^{-3}. — Die Verff. benutzten für die optischen Messungen ein registrierendes Cary-Spektralphotometer mit einer an das Titriergefäß angeschlossenen Durchflußküvette von 1 cm-Schichtdicke. H. Specker

Eine verbesserte Endpunktsbestimmung bei jodometrischen Titrationen, die unter Verwendung von Stärke als Indicator durchgeführt werden, haben B. Manohin, G. J. Kakabadse und M. M. Crowder[1] ausgearbeitet. Wie bereits früher berichtet wurde[2], kann ein Nachblauen, das durch geringe Eisenverunreinigungen hervorgerufen wird, durch Zugabe von Phosphorsäure verhindert bzw. verzögert werden. Auch Oxalat und Fluorid verzögern die Oxydation von Jodid bei Gegenwart von Eisen(III)-ionen. Da Eisen eine häufig vorkommende Verunreinigung ist, wird empfohlen, bei allen jodometrischen Titrationen an Stelle von Schwefelsäure Phosphorsäure zum Ansäuern der Analysenlösungen zu verwenden. K. Machner

Brasilin als Säure-Base-Indicator. J. Bitskei und P. Móritz[3] stellen fest, daß Brasilin auch als Säure-Base-Indicator verwendbar ist. Die 1%ige alkoholische Lösung färbt saure Lösungen gelb, alkalische rotviolett: das Umschlagsintervall liegt zwischen 5,85—7,73, im Mittel bei p_H 6,79. Beim Übergang vom sauren in

[1] Analyst **81**, 730 (1956). Coll. Technolog. Manchester (England).

[2] Suzuki, S., und O. Aihara, J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect., **76**, 42 (1955).

[3] Magyar Kémiai Folyóirat **62**, 250—251 (1956) [Ungarisch] (Mit dtsch. Zus.fass.) Techn. Univ., Budapest.

das basische Medium erscheinen mehrere unscharfe Farbenwechsel, diese kommen aber nicht in Betracht. Eine stark alkalische, durch Brasilin rot gefärbte Lösung wird auf Zugabe von Säure dunkelviolett, dann orangerot und schlägt plötzlich in Grünlichgelb über. Der letzte Farbenwechsel ist scharf und als Endpunkt zu betrachten. J. Plank

Kaliumtetraborat als Urtitersubstanz der Acidimetrie. Ja. Ja. Sauka und Ja. K. Putnin[1] empfehlen $K_2B_4O_7 \cdot 4\,H_2O$ als Urtitersubstanz für starke Säuren wegen seiner verschiedenen Vorzüge gegenüber Natriumcarbonat oder Borax. Zur Darstellung des Kaliumtetraborats wird eine siedende Lösung von 100 g Borsäure in 100 ml Wasser (es löst sich nicht die gesamte H_3BO_3) langsam mit 60—65 g K_2CO_3 unter mechanischem Rühren versetzt. Die Temperatur wird langsam bis auf 30° C gesenkt. Nach $^1/_2$—1 Std beginnt die Ausscheidung der Kristalle von $K_2B_4O_7 \cdot 4\,H_2O$, die nach 3 Std beendet ist. Man kristallisiert 2 mal um (aus heißen Lösungen von 100 g Tetraborat in 100 ml Wasser) und wäscht beim zweitenmal mit Alkohol und Äther, die schließlich durch Trocknen bei 50—60° C entfernt werden. — Das Präparat hält sich gut an der Luft, nimmt nicht mehr als 0,04% Feuchtigkeit auf. Zur Titerstellung von 0,1 n Salzsäure verwendet man Methylrot oder das Gemisch Methylrot + Bromkresolgrün als Indicator, bei verdünnteren Säuren das Gemisch Methylrot + Methylenblau. Für Analysen, deren Genauigkeit 0,1% nicht zu übersteigen braucht, ist kein Umkristallisieren oder Trocknen des Tetraborats erforderlich. Das Tetraborat ist in Wasser leicht löslich, sein Äquivalentgewicht beträgt 152,70. A. v. Wilpert

Die Titerstellung einer benzol-methanolischen Kaliummethoxyd-Maßlösung mit 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure ist nach Versuchen von I. Gyenes[2] vorteilhafter als mit Benzoesäure, da der Farbumschlag schärfer ist und im wasserfreien Lösungsmittel kein Salz ausfällt. Als Indicatoren eignen sich 0,1%iges methanolisches Thymolblau, 0,1%iges Azoviolett in Chlorbenzol und 1%iges o-Nitroanilin in Benzol. Die Azoviolettlösung ist die haltbarste, der Farbumschlag erfolgt in zwei Stufen. Deshalb können in bestimmten Fällen die Carboxylgruppe und das phenolische Hydroxyd mit genügender Genauigkeit nebeneinander bestimmt werden. J. Plank

Über die vanadometrische Bestimmung von Metallen in Form ihrer Dibromhydroxychinolate berichten V. A. Nazarenko und S. Ja. Vinkoveckaja[3]. Die Oxydation von Dibromoxin mit Vanadinsäure in mineralsaurer Lösung erfolgt nach der Gleichung: $C_9H_5ONBr_2 + 5\,O + 2\,H_2O \rightarrow C_5H_3N(COOH)_2 + HCOOH + CO_2 + 2\,HBr$. Das Äquivalentgewicht des Dibromoxins ist also der 10. Teil des Molekulargewichts. Man versetzt die Dibromoxinlösung mit einem Vanadatüberschuß und titriert den unverbrauchten Rest mit Eisen(II)-salz unter Verwendung von Phenylanthranilsäure als Indicator zurück. Das Verfahren ist anwendbar zur Bestimmung von Metallen, die in sauren Lösungen ($p_H < 3$) quantitativ mit Dibromoxin gefällt werden (*Kupfer, Eisen, Gallium, Titan, Molybdän*) oder die in Form der Dibromoxinate ihrer Heteropolymolybdate fällbar sind (*Germanium, Silicium*). Die Niederschläge werden in 10 n Schwefelsäure gelöst und dann titriert. Die Analysenfehler betragen etwa 1% bei der Bestimmung von 0,1 mg bis etwa 5 mg der Elemente. Bei höherem p_H-Wert gefällte Dibromoxinate (von Al, Pb, V usw.) sind mit freiem Dibromoxin verunreinigt, das schwer zu beseitigen ist. — *Ausführung.* Die *Maßflüssigkeit* ist eine 0,02 n oder auch eine 0,05 n Ammoniumvanadatlösung in 6 n

[1] Ž. anal. Chim. **11**, 668—671 (1956) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Lettische Univ., Riga.

[2] Magyar Kémiai Folyóirat **62**, 237—239 (1956) [Ungarisch] (Mit dtsch. Zus.fass.) Chem. Fabr. G. Richter, Budapest.

[3] Ž. anal. Chim. **11**, 572—577 (1956) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.)

Schwefelsäure. — *Bestimmung von Dibromoxin.* Man füllt ein abgemessenes Volumen einer 0,01 m Dibromoxinlösung in 10 n Schwefelsäure mit 10 n Schwefelsäure auf 75 ml auf, setzt 25—50 ml Maßflüssigkeit (wenigstens 5—6 ml Überschuß) zu, erhitzt zum Sieden, beläßt dann 1 Std auf dem kochenden Wasserbad, kühlt und titriert mit 0,05 n Mohrscher Salzlösung in Gegenwart von Phenylanthranilsäure zurück. Zur Bestimmung der Metalle filtriert man die mit Dibromoxin erhaltenen Niederschläge durch Asbestwatte, wäscht aus, spült die Niederschläge samt Filter mit 75 ml 10 n Schwefelsäure in ein Titriergefäß, löst durch Erhitzen, setzt Vanadatlösung zu und verfährt weiter wie angegeben. Die Fällung von *Kupfer, Eisen* und *Titan* geschieht nach R. Berg und H. Küstenmacher[1]. Für *Gallium* wird eine Abänderung der Arbeitsweise von E. Gastinger[2] empfohlen: Zu 100 ml der Galliumlösung, die 4 ml 6 n Salzsäure enthalten, gibt man 20 ml Aceton, erhitzt zum Sieden, setzt 15—25 ml 0,3%ige Dibromoxinlösung in Aceton zu, erhält noch 15 min im Sieden und beläßt sodann 1 Std auf dem Wasserbad. Man filtriert heiß, wäscht mit 20%iger heißer Acetonlösung (in 0,05 n Salzsäure), danach mit Wasser. — *Molybdän.* Auch hier wird eine Behandlung mit Aceton zwischengeschaltet. 10 ml Molybdatlösung in 0,1 n Salzsäure werden mit 10 ml Aceton versetzt; man rührt um und gibt 5 ml 0,6%ige Dibromoxychinolinlösung (in Salzsäure 1 : 1) hinzu, filtriert nach 30 min, wäscht mit 15%iger Acetonlösung (in 0,05 n Salzsäure), anschließend mit Wasser. Dann löst man den Niederschlag in 10 n Schwefelsäure und verfährt weiter wie oben. — *Zur volumetrischen Bestimmung* von *Germanium wird* die Germanomolybdänsäure mit Dibromoxychinolin nach G. Bartelmus und F. Hecht[3] gefällt. — *Silicium* kann ähnlich wie Germanium gefällt werden. Zu 2 ml einer schwach alkalischen Na-Silicatlösung werden 3 ml 5%ige Ammoniummolybdatlösung und 1 ml 2 n Schwefelsäure zugegeben. Nach 10 min wird mit Wasser auf 10 ml verdünnt, man gibt 5 ml konz. Salzsäure und tropfenweise unter Umrühren 5 ml 0,6%ige Dibromoxychinolinlösung (in HCl 1 : 1) hinzu, filtriert, wäscht (Waschflüssigkeit 10 ml Wasser + 5 ml konz. Salzsäure + 1 ml Reagens) 4 mal, dann 3 mal mit Wasser. Den Niederschlag löst man in 10 n Schwefelsäure und verfährt weiter wie oben. A. v. Wilpert

Eine Lösung von Cer(IV)-di(äthylendiamin)-sulfat läßt sich, wie B. Singh, S. Singh und H. Singh[4] im Anschluß an eine frühere Arbeit[5] mitteilen, zur indirekten Bestimmung von *Natriumoxalat, Wasserstoffperoxyd, Kaliumrhodanid, Eisen(II)-ammoniumsulfat, Kupfer(I)-chlorid und Hydrochinon* verwenden. Man versetzt in 1 n bis 2 n schwefelsaurer Lösung mit einem Überschuß an eingestellter 0,02 n Cer(IV)-lösung, erhitzt bei Na-Oxalat, KSCN oder CuCl zur Vervollständigung der Reaktion, gibt bei Cu^{I} noch 10 ml 3 n Salzsäure zu, kühlt und titriert den Überschuß des Oxydationsmittels mit eingestellter 0,02 n Eisen(II)-äthylendiaminsulfatlösung zurück. Die Endpunktserkennung kann potentiometrisch oder mit Ferroin als Indicator vorgenommen werden. K. Brodersen

Dialkyl- und Diaryldithiophosphorsäuren als analytische Reagentien. A. I. Busev und M. I. Ivaniutin[6] berichten in Zusammenhang mit früheren Untersuchun-

[1] Z. anorg. Chem. **204**, 215 (1932); vgl. diese Z. **96**, 434 (1934).

[2] Diese Z. **126**, 373 (1943).

[3] Mikrochim. Acta **1954**, 148; vgl. diese Z. **144**, 360 (1954).

[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 320—321 (1956). Panjab Univ. Coll., Hoshiarpur (Indien).

[5] Singh, B., und S. Singh: Anal. chim. Acta **14**, 109 (1956); vgl. diese Z. **155**, 117 (1957).

[6] Ž anal. Chem. **11**, 523—528 (1956) [Russisch] (Mit engl. Zus.Fass.) Lomonosov-Univ. Moskau.

gen[1] über die *potentiometrische Bestimmung von Kupfer mit Nickeldiäthyldithiophosphat.* Die Diäthyldithiophosphorsäure $(C_2H_5O)_2PSSH$ fällt aus neutralen oder schwach sauren Lösungen eine Reihe von Metallen (Hg^{II}, Ag, Bi, Cu^{II}, Pb, Cd, Pd^{II}, Pt^{II}) quantitativ; die Alkali-, Erdalkalimetalle, Al, Zn, Mg, Ge^{IV}, Cr^{III}, Ni^{II}, Co^{II}, Mn^{II}, Fe^{II}, Ga, Be, Ti^{IV}, Zr^{IV}, V^{V}, U^{VI} werden pagegen nicht, Tl^{I}, In^{III} teilweise gefällt. Läßt man eine Lösung von Nickeldiäthyldithiophosphat (NiR_2) zu einer Kupferlösung zufließen, so scheidet sich das Kupfer als CuR_2[R = $(C_2H_5O)_2$ PSS] quantitativ ab. Im Äquivalenzpunkt tritt ein scharfer Potentialsprung auf. Zn, Mg, Al, Fe^{II}, HCl, HNO_3, H_3PO_4 stören die Titration auch in bedeutenden Mengen nicht. Auch kleine Mengen Fe^{III} sind zulässig (der schwarze Niederschlag mit dem Reagens verschwindet bei Cu-Zusatz). Pb wird vor der Cu-Bestimmung als Sulfat entfernt, etwa vorhandenes Sn^{II} wird in nicht störendes Sn^{IV} übergeführt. Die Fehler der Kupferbestimmung betragen $-0{,}10$ bis $+0{,}25\%$. — *Ausführung. Reagenslösung.* NiR_2 wird hergestellt, indem man aus 252 g Phosphorpentasulfid und 255 ml 96%igem Alkohol und Verwerfen des P_2S_5-Überschusses Diäthyldithiophosphorsäure erzeugt und der öligen Flüssigkeit Nickelsulfat zufügt. Die erhaltenen NiR_2-Kristalle werden durch Umkristallisieren aus Aceton gereinigt (ausführliche Vorschrift im Original). Die Maßflüssigkeit ist eine wäßrige 0,05 n oder 0,1 n Lösung von NiR_2, deren Gehalt durch Titration mit Jodlösung (Stärke-Indicator) in verhältnismäßig stark schwefel- oder salzsaurer Lösung auf Grund der Reaktion $NiR_2 + J_2 = R\text{-}R + NiJ_2$ festgestellt werden kann. — *Kupferbestimmung.* Als Indicatorelektrode dient ein Platindraht, der elektrolytisch [aus einer $Hg_2(NO_3)_2$-Lösung] mit Quecksilber bedeckt wird. Die Elektrode verträgt 3—5 Titrationen, man wäscht sie nach jeder Titration mit CCl_4, verd. Salpetersäure und Wasser. Die zu untersuchenden Proben (Messing, Bronze, Tombak, sulfidische oder oxydische Erze) löst man in Säure (HCl, H_2SO_4, HNO_3), verkocht die Stickoxyde und kann unmittelbar darauf titrieren. Bei den Erzen ist es nicht notwendig, die Kieselsäure vor der Titration abzufiltrieren. A. v. Wilpert

Über die Anwendbarkeit des Karl-Fischer-Verfahrens zur Wasserbestimmung in Komplexverbindungen stellte Je. P. Zemljakova[2] Versuche an. Sechs Aquopentamminkobalt(III)-salze wurden hergestellt und nach Vermischen mit Methanol in üblicher Weise mit dem Fischer-Reagens titriert. Das gebundene Wasser im Komplex $[Co(NH_3)_5 \cdot H_2O]^{3+}$ wurde in keinem Falle durch das Reagens angezeigt. Drei der hergestellten Kobaltiake (Sulfat, Oxalat, Phosphat) enthielten Kristallwasser, das glatt bestimmt werden konnte. Das Reagens zeigte auch im $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$ die Kristallwassermenge richtig an, bei der Bestimmung des Wassers im Natriumthiosulfat ergaben sich aber zu hohe, im Kupfersulfat zu niedrige Wasserwerte. Einige weitere Titrationen (komplexe Zr-Oxalate) ergaben bei der Titration richtige Werte, die Titration dauerte jedoch lange (bis zu mehreren Tagen). Es muß also damit gerechnet werden, daß die Komponenten des Fischer-Reagenses mit den Salzen verschieden in Reaktion treten und dadurch Komplikationen hervorrufen. A. v. Wilpert

Für die potentiometrische und volumetrische Bestimmung von Peroxyden mit alkalischem Permanganat titrieren I. M. Issa und H. Khalifa[3] die alkalische Permanganatlösung mit der Peroxydlösung, wobei $KMnO_4$ in Gegenwart von Tellursäure zu MnO_2 reduziert wird, oder sie vermischen die Peroxydlösung mit überschüssiger alkalischer Permanganatlösung und titrieren das überschüssige $KMnO_4$

[1] Busev, A. I., Ž. anal. Chem. **4**, 49, 234 (1949). Dokl. Akad. Nauk SSSR **66**, 1093 (1949), vgl. diese Z. **130**, 365 (1949/50).

[2] Ž. obšč. Chim. **26**, 2687—2689 (1956) [Russisch]. Technolog. Lensowet-Inst., Leningrad.

[3] J. Indian chem. Soc. **33**, 778—780 (1956). Cairo Univ., Fac. Sci., Giza (Ägypten).

durch ein geeignetes Reduktionsmittel zurück. Die Differenz zwischen den Bestimmungen mit saurem Permanganat beträgt höchstens 0,5%. — *Arbeitsweise. Potentiometrische Titration*: Man vermischt 10—25 ml 0,1 n $KMnO_4$-Lösung mit 5 n Natronlauge bis zu einer Normalität von 0,5—1 n, fügt 0,2 g Tellursäure hinzu, vermischt gut und titriert unter potentiometrischer Endpunktsanzeige mit der Peroxydlösung. *Volumetrische Titration*: Man vermischt 0,05 n $KMnO_4$-Lösung (Überschuß) mit 0,2 g Tellursäure, macht mit 0,5 n Natronlauge alkalisch und versetzt unter fortwährendem Schütteln mit einem bekannten Volumen der Peroxydlösung. Dann überführt man die Mischung in einen Erlenmeyer, der eine eisgekühlte Mischung von 20 ml 4 n Schwefelsäure mit etwa 0,1 n Oxalsäure oder mit 0,1 n Fe^{II}-Lösung enthält. Nach gutem Vermischen titriert man den Überschuß an Reduktionsmittel mit $KMnO_4$-Lösung zurück. HILDEGARD PLUSKAL

Zur photometrischen Bestimmung von Elementen oder Gruppen, die sich nicht direkt photometrisch bestimmen lassen, schlägt W. J. KIRSTEN[1] Austauschreaktionen vor. Die im äquivalenten Verhältnis freiwerdende Gruppe wird dann spektralphotometrisch gemessen. Ist A die zu bestimmende Komponente und BC eine wenig lösliche oder schwach dissoziierte Verbindung, in der C durch A verdrängt wird, dann läuft folgende Reaktion ab: A + BC $\rightleftharpoons$ AB + C. Für eine brauchbare quantitative Bestimmung von C sind mehrere Voraussetzungen erforderlich: a) AB und BC dürfen nur wenig löslich oder dissoziiert sein. b) BC muß erheblich besser löslich sein als AB. c) Der Überschuß von BC darf die Lichtabsorption von C nicht merklich stören. Diese Forderungen lassen sich durch Einstellung des p_H-Wertes, durch organische Reagentien oder Lösungsmittel bei einer größeren Anzahl von Austauschreaktionen erreichen. Der Verf. beschreibt ausführlich die *Reaktion des Silber-Benztriazols mit Cl-Ionen.* Man erhält in einer Lösung, die 0,5 g Ammoniumacetat, 2 g Zinkacetat, 5 ml Wasser, 5 ml Eisessig, 180 ml Alkohol und 100 ml Äthylacetat enthält, von 3—60 μl 0,1 n Natriumchloridlösung eine geradlinige Eichkurve[2]. Ähnliche Verhältnisse sind auch bei *Cyanid-, Thiocyanat- und Oxalationen bei Umsetzungsreaktionen mit Silbersalzen* zu erwarten. Außerdem lassen sich *Sulfationen* nach dem Austausch mit Bariumrhodizonat indirekt photometrisch bestimmen. H. SPECKER

Anwendung von Brenzcatechinsulfophthalein (Brenzcatechinviolett) in der colorimetrischen Analyse. M. MALÁT und V. SUK[3] üben Kritik an den Veröffentlichungen von M. SVACH[4] über die Bestimmung von Wismut, Thorium und Kupfer mit Brenzcatechinviolett. Nach Ansicht der Verff. hat SVACH stets mit Überschüssen an dem zu bestimmenden Metall und nicht mit Reagensüberschüssen gearbeitet, so daß es sich bei den beschriebenen Bestimmungen nicht eigentlich um eine Photometrie der Metalle handle, sondern bloß um Messungen der Änderung der Extinktion bei gleichzeitiger Steigerung der Metall- und Reagensmenge. Weiter beanstanden die Verff., daß SVACH den p_H-Einfluß auf die Messungen nicht genügend berücksichtigt habe und schließlich, daß die störenden Einflüsse von Fremdmetallen und Neutralsalzen nicht untersucht werden. Die Kenntnis dieser Einflüsse sei aber für die praktische Anwendung der Methode von entscheidender Bedeutung.
A. KURTENACKER

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1617—1620. Univ. Uppsala (Schweden).
[2] Ein weiteres Beispiel vgl. W. J. KIRSTEN, Mikrochim. Acta **1955**, 1086; vgl. diese Z. **152**, 365 (1956).
[3] Chem. Listy **50**, 2044—2045 (1956) [Tschechisch]. Univ. Prag.
[4] Diese Z. **149**, 325, 414, 417 (1956).

Verwendung anorganischer Komplexe für Farbreaktionen organischer Verbindungen. *Die colorimetrische Bestimmung von nicht-α-substituierten Alkylpyridinen neben α-substituierten Akylpyridinen* ist nach D. P. Biddiscombe und E. F. G. Herington[1] durch die Umsetzung mit Trinatriumpentacyanoamminoferrat(II) und p-Nitrosodimethylanilin möglich. Die grüne Lösung dieser Reagentien wird aus sterischen Gründen durch α-Pyridine nicht verändert, durch die nicht α-substituierten Alkylpyridine dagegen fahlgelb gefärbt. Verff. beschreiben die Bestimmung von β- + γ-Picolin neben α-substituierten Pyridinen. — *Ausführung.* Die Einwaage ist abhängig vom Gehalt an β- + γ-Picolin nach folgender Tabelle:

% β- + γ-Picolin	U	Faktor F
30 — 100	0,0031	100
3 — 30	0,031	10
0,3 — 3	0,31	1
0,03 — 0,3	1,0	0,31

Man stellt sich eine Lösung der Probe her, die in 1 ml abs. Äthanol U g enthält. Dann bringt man in 4 Kolben je 2,5 ml Boratlösung (4,768 g $Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$ in 250 ml) und 3 ml p-Nitrosodimethylanilin (0,25 g in 250 ml abs. Äthanol). Zum ersten gibt man 1 ml einer Standardlösung aus 0,0775 g β- und 0,0775 g γ-Picolin in 50 ml abs. Äthanol, zum zweiten 1 ml der Probelösung und zum dritten und vierten je 1 ml abs. Äthanol. Nach dem Umschütteln setzt man zum 1., 2. und 3. Kolben je 3,5 ml Trinatriumpentacyanoamminoferratlösung (siehe unten) und zum 4. Kolben 3,5 ml Wasser. Man läßt die Kolben mindestens 90 min verschlossen stehen und mißt dann die Extinktion mit einer 1 cm-Zelle und Ilford-Filter 608. Zunächst bringt man Lösung 4 in die Zelle, justiert das Spekker-Absorptiometer auf Trommelstellung 1,5 ein und bestimmt anschließend die Absorption der anderen Lösungen (r_1, r_2, r_3). Der %-Gehalt an β- + γ-Picolin errechnet sich dann nach der Gleichung $p = F \cdot d_o(d_o - d)/[d(d_o - d_o)]$, wobei $d_o = 1{,}5 - r_1$; $d = 1{,}5 - r_2$ und $d_o = 1{,}5 - r_3$ ist. F ergibt sich aus obiger Tabelle. — Zur Darstellung der Lösung von Trinatriumpentacyanoamminoferrat werden 1,086 g in 10 ml Wasser gelöst. Die Lösung muß im Dunkeln aufbewahrt werden. Unmittelbar vor Gebrauch verdünnt man 0,5 ml davon mit Wasser auf 50 ml.

In einer weiteren Mitteilung beschreiben D. P. Biddiscombe und E. F. G. Herington[2] die *Bestimmung von Isochinolin neben Chinolin und Chinaldin.* Aus sterischen Gründen kann sich das Reagens nur mit Isochinolin umsetzen. — *Ausführung.* Sämtliche Reagenslösungen haben die gleiche Konzentration, wie in der vorhergehenden Veröffentlichung beschrieben; die Einwaage ist vom Isochinolingehalt der Probe nach folgender Tabelle abhängig:

% Isochinolin	U	Faktor F
30 — 100	0,0043	100
3 — 30	0,043	10
0,3 — 3	0,43	1
0,03 — 0,3	1,1	0,39

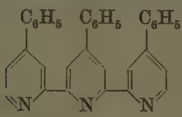
Man stellt sich wieder eine Lösung der Probe her, die in 1 ml abs. Äthanol U g enthält und verfährt wie in der vorigen Arbeit beschrieben. Die Standardisochinolinlösung enthält 0,2150 g Isochinolin in 50 ml abs. Äthanol. Bei Verwendung von

[1] Analyst 81, 711—718 (1956). Chem. Research Lab. Teddington, Middles. (Engl.).
[2] Analyst. 81, 718—720 (1956).

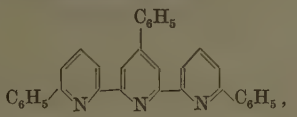
1,1 g Einwaage erwärmt man alle Lösungen auf 30° C. Die Berechnung der Ergebnisse erfolgt nach der Gleichung: % Isochinolin $= F \cdot d_s(d_o - d)/[d(d_o - d_s)]$. G. DENK

Colorimetrische Bestimmung von Liganden über die Umsetzung ihrer Kobalt(III)-komplexe mit Redoxindicatoren. Zahlreiche Liganden, z. B. *Dibutylamin, 2-Diäthylaminoäthanol* und *verschiedene Dithioäther* vom Typ R—S $-CH_2-CH_2$—S—R bilden mit Kobalt(III)-ionen Komplexe mit so stark negativen Oxydationspotentialen, daß diese Komplexe gebräuchliche Redoxindicatoren wie z. B. Benzidin oder o-Dianisidin zu oxydieren vermögen. Diese Reaktion benutzen J. S. HANKER, I. MASTER, L. E. MATTISON und B. WITTEN[1] zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung solcher Liganden in ätherischen oder wäßrigen Lösungen, wobei als Meßgrundlage die im Absorptionsmaximum gemessene Extinktion der oxydierten Form des Indicators dient. Das Verfahren ist immer dann anwendbar, wenn die zu bestimmenden Liganden sich unter einfachen Bedingungen quantitativ in die Kobalt(III)-komplexe überführen lassen, z. B. mittels Wasserstoffperoxyd oder Salpetersäure und wenn ihre Oxydationspotentiale ausreichend negativ sind. — Die Verff. geben folgende Vorschriften an: *1. Bestimmung von 1,2-Bis-(methylthio)-äthan* (CH_3—S—CH_2 $-CH_2$—S—CH_3) *in ätherischer Lösung.* Zu 1 ml der Probenlösung gibt man in einem 15 ml-Reagensglas 1 ml Kobalt(II)-chloridreagenslösung. (Die Lösung von 0,2 g $CoCl_2 \cdot 6\ H_2O$ in 5 ml absolutem Äthanol wird mit trockenem Äther auf 100 ml verdünnt und mit 2 Tropfen 3%iger Wasserstoffperoxydlösung versetzt.) Die Probenlösung soll etwa 15—90 μg Dithioäther enthalten. Das Lösungsmittel wird auf dem Wasserbad bei 60—80° C vollständig verdampft. Zum Rückstand gibt man nach Abkühlung 4 ml Pufferlösung (CLARK und LUBS-Puffer, p_H 1,5; 1 : 3 mit Wasser verdünnt) und 0,2 ml einer 0,04%igen Lösung (w/v) von o-Dianisidin in absolutem Äthanol und mißt die Extinktion der gut durchgemischten Lösung nach 4 min bei 440 mμ. Die zugehörigen Konzentrationswerte entnimmt man einer in gleicher Weise aufgestellten Eichkurve. — *2. Bestimmung von Dibutylamin.* Zu 1 ml der ätherischen Probenlösung mit einem Gehalt von 0—400 μg Dibutylamin gibt man 1 ml Kobalt(II)-chloridreagenslösung (wie oben, jedoch mit 2 Tropfen 30%igem Wasserstoffperoxyd je 100 ml) und verdampft das Lösungsmittel bei 60—80° C. Dann gibt man zuerst 0,2 ml o-Dianisidinlösung, danach 4 ml Pufferlösung hinzu und mißt unmittelbar anschließend die Extinktion. — *3. Bestimmung von 2-Diäthylaminoäthanol in wäßriger Lösung.* 1 ml der Probenlösung wird mit 1 ml einer 0,2%igen wäßrigen Lösung von $CoCl_2 \cdot 6\ H_2O$, die 2 Tropfen 30%iges Wasserstoffperoxyd in 100 ml enthält, danach mit 0,2 ml o-Dianisidinlösung und mit 2 ml Pufferlösung versetzt. Die Extinktion ist innerhalb 30 sec bei 440 mμ zu messen. H. SPECKER

Die spektrophotometrischen Konstanten der Chelatkomplexe von 2,6-Bis-(4-phenyl-2-pyridyl)-4-phenylpyridin (= Terosit) und 2,6-Bis-(6-phenyl-2-pyridyl)-4-phenylpyridin mit Fe^{II}, Co^{II}, Cu^{I} werden von A. A. SCHILT und G. F. SMITH[2] bestimmt[3]. Beide Reagentien, mit den Strukturformeln:



und



[1] Analyt. Chemistry **29**, 82—84 (1957). Chemical Warfare Labs., Army Chemical Center, Md. (USA).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 567—572 (1956). Univ. Urbana, Ill. (USA).

[3] Siehe auch D. H. WILKINS und G. F. SMITH: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 338 (1953); vgl. diese Z. **146**, 375 (1955).

haben die Gruppierung =N—C—C—N=. Sie lösen sich in Chloroform und Chloroform-Äthanolmischungen. Der purpurrote Eisenkomplex ist von p_H 2—8 beständig und kann mit Chloroform-Äthanolmischungen extrahiert werden. Seine Absorptionsmaxima liegen bei 383 und 583 mμ. Der Komplex ist gegen Oxydation sehr beständig. Man kann unter Verwendung von 5 cm-Küvetten Eisen noch in einer Verdünnung 1 : 10^9 bestimmen. Der Kobaltkomplex, der zwischen p_H 4 und 8 stabil ist, hat Absorptionsmaxima bei 466 und 528 mμ. Die Empfindlichkeit der Reaktion ist etwa 10mal geringer als die der Eisenreaktion. Zur Messung der Absorption des Eisen- und Kobaltkomplexes mit Terosit wird die Probelösung zu 5 ml einer Pufferlösung von p_H 5 und 2 ml 10%iger Hydroxylammoniumchloridlösung gegeben. Dann werden 4 ml der 0,0025 m Reagenslösung in Chloroform-Äthanol (1 : 1), 3 ml Chloroform und 5 ml Äthanol hinzugefügt. Nach dem Extrahieren wird die organische Phase in einem 10- oder 25 ml-Meßkolben mit Äthanol zur Marke aufgefüllt; die Absorption wird hierauf gegen eine Lösung der Reagentien gemessen. Da die Absorptionsmaxima und -minima des Eisen- und Kobalkomplexes günstig zueinander liegen, lassen sich beide Elemente durch Messungen bei 450 und 583 mμ nebeneinander bestimmen. — Der Chelatkomplex von Cu^I mit 2,6-Bis-(6-phenyl-2-pyridyl)-4-phenylpiridin hat seine Absorptionsmaxima bei 423 und 567 mμ. Die Verbindung ist zwischen p_H 2 und 8,2 stabil. Mit Eisen und Kobalt liefert das Reagens keinen Chelatkomplex. — Für die *Kupferbestimmung* versetzt man 5 ml Pufferlösung (p_H 5) und 2 ml 10%ige Hydroxylammoniumchloridlösung mit der Probelösung und gibt 2 ml einer 0,005 m Lösung des Reagenses in Chloroform-Äthanol (1 : 1) zu. Die organische Schicht wird in einem 10 ml-Meßkolben gesammelt und mit Äthanol zur Marke verdünnt. G. Denk

Die thermische Zersetzung der Chelate von Scandium, Thorium, Uran(VI), Kupfer, Nickel, Lanthan und Eisen(III) mit 5,7-Dijod-8-hydroxychinolin (Dijodoxin) wurde von W. W. Wendlandt[1] im Anschluß an ähnliche Versuche mit den Dichlor- und Dibromoxinchelaten untersucht[2]. Dijodoxin (JOx) ist weniger beständig als es die Chlor- und Bromderivate sind. Dijodoxin zerfällt oberhalb 135° C rasch unter Hinterlassen eines kohligen Rückstandes. Es sublimiert nicht und muß daher bei gravimetrischen Metallbestimmungen aus den Niederschlägen vor dem Trocknen sorgfältig mit Dioxan weggewaschen werden. Die Zusammensetzungen der Metalljodoxinate, die Temperaturen der beginnenden Zersetzung und der Überführung in die Metalloxyde sind nachstehend angegeben. *Kupfer*, $Cu(JOx)_2$ (< 165°, > 455° C); *Nickel*, $Ni(JOx)_2$, (< 80°, > 505° C); *Eisen(III)*, $Fe(JOx)_3$ (< 100°, > 410° C); *Lanthan*, $La(JOx)_3$ (< 65°, > 585° C); *Scandium*, $Sc(JOx)_3$ (< 75°, > 525° C); *Uran(VI)*, $UO_2(JOx)_2 \cdot HJOx$ (< 75°, > 668° C); *Thorium*, $Th(JOx)_4$ (< 90°, > 520° C). A. Kurtenacker

Über einige Eigenschaften des Di-β-naphthylthiocarbazons sowie seiner Wismut- und Nickel-Komplexe berichtet A. S. Gržegoževskij[3]. Die Extinktionskurven des Di-β-naphthylcarbazons (Dnz) in CCl_4 weisen 2 Maxima bei 665 und 465 mμ auf (gegenüber Dithizon: 618 und 450 mμ). Der mol. Extinktionskoeffizient beträgt 40000 (Dithizon 15000). Die kleinere Dissoziationskonstante $K_{HDnz} = 2{,}1 \cdot 10^{-13}$ weist auf eine festere Bindung des Wasserstoffs in der NH-Gruppe hin als bei Dithizon ($K_H\ 2 \cdot 10^{-9}$). Die Absorptionsspektren der Komplexe des Dnz mit Bi

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 533—537 (1956). Technol. College, Lubbock, Tex. (USA).

[2] Wendlandt, W. W.: Analyt. Chemistry **28**, 499 (1956); vgl. diese Z. **153**, 200 (1956).

[3] Ž. anal. Chim. **11**, 689—693 (1956) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Metallurg. Inst., Dnjepropetrowsk.

und Ni in CCl_4 werden im sichtbaren Spektralgebiet gemessen. Das Absorptionsmaximum für die Bi- und Ni-Verbindung liegt bei 496—533 mμ, der mol. Extinktionskoeffizient beträgt für den Bi-Komplex 170000, für den Ni-Komplex 90000. Der Bi-Komplex enthält 3, der Ni-Komplex 2 Moleküle Dnz. Es werden die Extraktionskoeffizienten (in CCl_4) der Komplexe bestimmt. Die Komplexe mit Bi und Ni eignen sich wegen der günstigen Lage ihrer Absorptionsmaxima für colorimetrische Messungen. A. v. WILPERT

Zum Abmessen von Lösungsmengen in der Größenordnung von *10 ml* und darunter sind die im Handel befindlichen Meßkolben, die auf Einguß geeicht sind, ungeeignet. An Stelle dieser Geräte verwendet man nach Mitteilungen von G. GORBACH und A. HAACK[1] besser die von PREGL eingeführten Präzisionsauswaschpipetten, deren Einstellfehler wegen der capillaren Verengung an der Einstellmarke zwischen 0,001 und 0,002% liegen. Auch Nullpunktspipetten haben sich bewährt; diese besitzen eine automatische Meniskuseinstellung mit einem maximalen Fehler von $\pm$ 3 μl, wenn das spezifische Gewicht der Flüssigkeit 1,000 beträgt. Diese Pipetten sind auf Ausguß geeicht. Zur Herstellung von Lösungen bestimmter Konzentration eignen sich die obengenannten Preglschen Auswaschpipetten in Verbindung mit einer einfachen Membranpumpe. K. BRODERSEN

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Literatur. F. W. HAYWOOD, A. A. R. WOOD, *Metallurgical Analysis by means of the Spekker Photoelectric Absorptiometer.* Second Edition. VII, 292 Seiten, Hilger & Watts Ltd., London 1957. Preis 40,— Shilling.

Das Buch führt in seinem ersten Teil den Leser in die Grundzüge der colorimetrischen Analysen unter besonderer Berücksichtigung des Spekker-Absorptiometers ein. Dieses Gerät wird beschrieben, sein Gebrauch erläutert und Fehlermöglichkeiten werden erörtert. Im zweiten Teil werden die bei der Analyse von Aluminium-, Kupfer-, Magnesium- und Zinklegierungen sowie bei Stählen gebräuchlichen colorimetrischen Analysenmethoden behandelt, wobei je Element eine oder mehrere Methoden angegeben werden. Die Vorschriften sind etwa nach folgendem Schema aufgebaut. Einleitung, Reagentien, Ausführung, Meßdaten, Eichung, günstiger Konzentrationsbereich, Genauigkeit, Zeitdauer, Bemerkungen und Literatur. Nach den gegebenen Vorschriften kann im allgemeinen ohne weiteres gearbeitet werden, auch wenn kein Spekker-Absorptiometer zur Verfügung steht und andere Geräte benutzt werden müssen. Von besonderem Interesse erscheinen die zahlreichen hauptsächlich angelsächsischen Literaturzitate, die zum Teil in Form eines kurzen Referates mitgeteilt werden. Den deutschen Leser werden besonders auch die in Tabellenform angegebenen Analysen der britischen Standardstähle bzw. -legierungen interessieren.

K. E. LANGFORD, *Die Analyse galvanischer Bäder und anderer Lösungen zur Oberflächenbehandlung von Metallen.* Ins Deutsche übertragen von R. SPRINGER. 354 Seiten. Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau/ Wttbg. 1957. Preis 48,— DM.

Das vorliegende Werk ist gänzlich darauf abgestimmt, dem Praktiker zu dienen und auch dem chemisch weniger Vorgebildeten die Überwachung galvanischer Bäder

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1750—1756. Techn. Hochsch. Graz, und Fa. Paul Haack, Wien (Österreich).

zu ermöglichen. In übersichtlicher Weise werden die bei den verschiedenen Badflüssigkeiten notwendigen analytischen Arbeiten dargestellt, wobei nach dem Methodischen auch Theorie und Grenzen der Methode behandelt werden. Die aufgeführten Verfahren sind offensichtlich kritisch ausgewählt worden und es erfreut die Offenheit, mit der so schwierige Gebiete, wie z. B. das der Glanzzusätze abgehandelt werden. Es muß dem originellen Werk bescheinigt werden, daß es eine fühlbare Lücke im analytischen Schrifttum schließt. Die Übersetzung ist durch einen Fachmann besorgt worden und erscheint durchaus geglückt. Durch das Buch sollte der Eingang analytischer Methoden mit für das schwierige Fach ausreichender Genauigkeit in den galvanischen Betrieb gefördert werden. Sein Wert für die Badüberwachung wird sich schon in kurzer Zeit zeigen und das Werk kann daher zur Anschaffung empfohlen werden. W. Schneider

Atmosphärische Luft. *Die Bestimmung von Quecksilber und Quecksilberverbindungen in der Luft* in Konzentrationen in der Nähe der toxischen Grenze von 100 $\mu g/m^3$ als Dampf oder Staub wird von G. A. Sergeant, B. E. Dixon und R. G. Lidzey[1] in Anlehnung an ein Verfahren von B. W. Nordlander[2] beschrieben. Hg wird zuerst durch mit J_2 behandelte Aktivkohle und ein Staubfilter absorbiert. Dabei ist zur Bestimmung von μg-Mengen Hg ein geringer J_2-Gehalt wirksamer. Der J_2-Gehalt ist besonders zur Absorption fester Hg-Teilchen erforderlich. Man treibt das Hg dann durch geringes Glühen wieder aus. Das gleichzeitig mit ausgetriebene J_2 wird durch Fe-Pulver zurückgehalten. Zum Nachweis des Hg dient ein mit seleniger Säure und Schwefelwasserstoff behandeltes Papier, auf dem Schwefel und Selen in fein verteilten Mischkristallen vorliegen ($H_2SeO_3 + 2\,H_2S = 3\,H_2O + Se + 2\,S$). Bei Berührung mit Hg-Dampf färben sich die Kristalle dunkel. Zur Herstellung von Eichflecken vertreibt man bekannte Mengen Hg. Die erreichbare Genauigkeit beträgt etwa $\pm$ 10%. — *Arbeitsweise. Absorption.* Man leitet die zu untersuchende Luft mit einer Geschwindigkeit von 2,5 Liter/min durch ein Absorptionsrohr. Dieses enthält auf der Einlaßseite das Mineralwollfilter (Staubfilter) in einem Rohr von 10,5—11 mm innerem Durchmesser. Durch ein kurzes Gummistück ist dieses Rohr mit dem mittleren kugelförmigen Teil verbunden, der zwischen Baumwolle verpackt etwa 3 g granuliertes $CaCl_2$ enthält. Die Kugel läuft in ein 5,5—6 mm weites Rohr aus, in dem etwa 0,35 g mit J_2 behandelte Aktivkohle zwischen Stahlgaze verpackt ist. Zur Bereitung des Aktivkohlefilters vermischt man 50 g Aktivkohle (18—30maschig) mit 1 g Jodoformpulver, erhitzt im bedeckten Porzellantiegel auf 800° C und bewahrt im Exsiccator auf. Zur Bereitung des Staubfilters erhitzt man Stillite Filterwolle auf 450—500° C, bis alle C-haltige Substanz verbrannt ist. Nach dem Abkühlen wägt man 0,8 g aus, rollt zu einem 2 cm langen Zylinder mit 1 cm Durchmesser zusammen und befestigt zwischen Drahtgaze im Einlaßrohr. *Verbrennung.* Das Verbrennungsrohr wird von rechts nach links mit Fe-Pulver, der Aktivkohle, dem Staubfilter und Natriumoxalat gefüllt und nach links geschlossen. Beim Erhitzen zersetzt sich das Oxalat und das nach rechts entweichende CO-Gas befördert die Hg-Dämpfe durch die Fe-Schicht, in der J_2 zurückgehalten wird, zu einer Öffnung, vor der das Testpapier angebracht ist. Man erhitzt so stark, daß etwa 7 Liter CO-Gas/min erzeugt werden. Zur Bereitung des Prüfpapiers taucht man Whatman Nr. 1-Filterpapier in eine 2%ige Lösung von seleniger Säure, läßt einige Minuten abtropfen, trocknet bei 100° C, schneidet einen 1 cm breiten Rand ab und bewahrt in geschlossener Flasche auf. Kurz vor Gebrauch befeuchtet man die glatte Seite mit 1 Tropfen 5%iger alkoholischer Thioacetamidlösung und trocknet einige Minuten, wobei sich der Fleck orange färbt.

Hildegard Pluskal

---

[1] Analyst **82**, 27—33 (1957). Government Lab., London.

[2] Ind. Engng. Chem. **19**, 518 (1927); vgl. diese Z. **96**, 441 (1934).

Zur Bestimmung von Kohlenoxyd in der Luft mit Indicatorröhren leitet man nach L. A. Mochov und A. V. Demidov[1] 50 ml Luft durch ein Indicatorröhrchen folgender Füllung: Wattepfropf, 2 mm-Schicht von $CuSO_4$, 20 mm Silicagel, 3,5 mm Indicatorgel, 5 mm Silicagel, Wattepfropf. Die in der Indicatorschicht erzeugte Färbung wird mit der Färbung einer Vergleichsskala verglichen, die mit Luftgemischen hergestellt wurde, die 0,005—1 mg CO/Liter enthalten. Die Indicatorskala wird mit Aquarellfarben nachgebildet und im Dunkeln gehalten. Bei einer Empfindlichkeit von 0,005 mg/Liter beträgt der Fehler $\pm$ 5% des CO-Gehalts. — Das Silicagel (Bereitung beschrieben) ist feinkörnig (100—200 Maschen); es wird vor der Verwendung 8 Std bei 600° C geglüht. Zur Bereitung des Indicatorgels werden 3 ml 4,8%ige Ammoniummolybdatlösung mit 0,05 ml 1%iger Ammoniumsulfatlösung und 1 ml Palladiumsulfatlösung (enthaltend 0,019 g Pd) mit 1,5 g Silicagel vermischt und nach 6stündigem Stehen unter Abhalten von Verunreinigungen aus der Luft (Schutzröhrchen mit Holzkohle, Silicagel und Hopcalit) bei 50—65° C unter Luftverdünnung (20—4 mm) getrocknet (15+35 min).

A. v. Wilpert

A. A. Beljakov[2] gibt folgende Arbeitsvorschrift für die *Bestimmung von Tetrachlorkohlenstoff in der Luft.* Die Luft wird mit der Geschwindigkeit von 15 l/Std fein verteilt durch 3 ml des Adsorptionsmittels, bestehend aus Pyridin und Aceton, geleitet. Zu 1 ml der erhaltenen Lösung setzt man 3 ml einer Reagenslösung (Gemisch aus 100 Vol. Pyridin und 28 Vol. Wasser) und 0,1 ml 0,1 n Ätznatronlösung zu, schüttelt und erhitzt 20 min auf 85—87° C. Ist Tetrachlorkohlenstoff anwesend, so färbt sich die Lösung rosa. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 0,4 ml Eisessig, 3—4 Tropfen Anilin, füllt mit Wasser auf 5 ml auf, läßt 10 min stehen und photometriert dann die orangefarbene Lösung bei 496 mμ. Hergestellte Eichlösungen sind 5 Std haltbar. Nach der Methode ist 1 μg Tetrachlorkohlenstoff in 1 ml der ursprünglichen Lösung mit einem mittleren Fehler von 4,5% zu bestimmen. Die Analyse dauert 40 min. *Chloroform* ist ebenso zu bestimmen. 30—40fache Mengen Dichloräthan und Methylenchlorid stören nicht. Tetranitromethan stört und ist an einer Natriumsulfitschicht zu adsorbieren.

W. Böhm

Zur automatischen Bestimmung des Stickstoffdi- und -monoxydes in der Atmosphäre haben M. D. Thomas, J. A. MacLeod, R. C. Robbins, R. C. Goettelman, R. W. Eldridge und L. H. Rogers[3] eine Apparatur entwickelt, mit der noch 1 ppm auf $\pm$ 5% genau bestimmt werden kann. Zur Absorption von NO_2 verwenden die Verff. ein modifiziertes Griess-Reagens (s. u.); anschließend wird colorimetrisch bestimmt. Einem zweiten Absorptionsgefäß werden die zu untersuchenden Gase nach Oxydation mit Ozon zugeführt; so wird die Summe von NO und NO_2 erfaßt. Die Oxydation von NO kann auch mit Permanganat oder Chlordioxyd vorgenommen werden. Die Apparatur und deren Eichung sind im Original sehr genau beschrieben. Die Bestimmungen werden gestört von Acridin, sowie aromatischen Nitrosoverbindungen. Es stören nicht: Aldehyde, Ketone, Peroxyde und einige N-haltige organische Basen. — Das modifizierte Reagens enthält 0,5% Sulfanilsäure und 20 mg/Liter N-(1-Naphthyl)-äthylendiamindihydrochlorid in 14%iger Essigsäure[4].

K. Brodersen

[1] Laborat. Delo **1957**, H. 1, 48—50 [Russisch].

[2] Zavodskaja Laborat. **23**, 161—162 (1957). [Russisch]. Wissenschaftl. Forsch.-Inst. f. Hygiene, Arbeit u. Berufskrankh., Gorki.

[3] Analyt. Chemistry **28**, 1810—1816 (1956). Stanford Res. Inst., Menlo Park und Air Poll. Found., Los Angeles, Calif. (USA).

[4] Saltzman, B. E.: Analyt. Chemistry **26**, 1949 (1954); vgl. diese Z. **148**, 367 (1955/56).

Die Analyse von Edelgasgemischen hat S. C. Saxena[1] mit Hilfe einer *Wärmeleitfähigkeitszelle* von B. N. Srivastava und S. C. Saxena[2] durchführen können. Die neue Zelle ist den Ergebnissen der Theorie von V. G. Kannuluik und L. H. Martin[3] entsprechend so aufgebaut, daß sie bei Messung der Wärmeleitfähigkeit bei 10 Torr Gasdruck praktisch keine Korrekturen für den Wandeffekt, die Konvektion und eine von der Zusammensetzung des Gasgemisches unabhängige Strahlungskorrektur erfordert. Der Autor kündigt die Publikation von weiteren Meßergebnissen an. K. Brodersen

Für die analytische Bestimmung der Kohlenstofffluoride in den Anodengasen des Aluminiumbades schlagen V. P. Mašovec und H. L. Zacharov[4] ein Verfahren vor, das auf der Zersetzung der feuchten Fluoride durch ein auf 700—800° C erhitztes Gemenge von Quarz und aktivem Aluminiumoxyd beruht. $CF_4 + 2H_2O = 4HF + CO_2$ und $C_2F_6 + 3H_2O = 6HF + CO_2 + CO$. Der entstandene Fluorwasserstoff reagiert mit dem Quarz sofort in bekannter Art unter Bildung von Kieselfluorwasserstoffsäure, die mit Aluminiumoxyd in dem Glührohr zurückbleibt. Durch Bestimmung von CO_2 und CO in den entweichenden Gasen kann der Gehalt an CF_4 und C_2F_6 berechnet werden, wenn man die Annahme macht, daß höhere Kohlenstoff-Fluoride (C_3F_8 usw.) in den untersuchten Gasen nicht zugegen sind. Die in dem Gas von vornherein vorhandenen Mengen CO_2 und CO müssen vor Bestimmung der Fluoride entfernt werden. — *Ausführung.* In die mit Phosphorsäure (1 : 1) als Sperrflüssigkeit versehene Meßbürette leitet man 10—20 ml reinen Stickstoff ein, füllt dann mit dem zu untersuchenden Gas auf 100 ml auf und bestimmt darin zunächst die Summe $CO_2 + O_2$ durch Absorption in alkalischer Pyrogallollösung. Das Restgas leitet man zur Oxydation von CO durch ein Quarzrohr mit auf 300—350° C erhitztem Kupferoxyd und absorbiert das entstandene CO_2 wieder in der alkalischen Pyrogallollösung. Die Volumenverminderung ergibt den CO-Gehalt des Gases. Nun wird das Gas durch ein mit dem Gemisch von Quarz und aktivem Aluminiumoxyd gefülltes, auf 700—800° C erhitztes Rohr geleitet. In dem entweichenden Gas bestimmt man die neu entstandenen Mengen CO_2 und CO wie beschrieben und berechnet daraus den Gehalt an Kohlenstoff-Fluoriden. — Nach den durchgeführten Vergleichsversuchen ist dieses Verfahren wegen seiner Einfachheit dem direkten Fluorbestimmungsverfahren vorzuziehen, bei welchem das Gasgemisch über reinem auf 1100—1200° C erhitzten Aluminiumoxyd zersetzt, das entstandene HF in titrierter Alkalilösung aufgefangen und durch Rücktitration mit Säure (Phenolphthalein als Indicator) oder durch Abscheidung als PbClF und Titration des Chlorgehaltes im Niederschlag mit $Hg(NO_3)_2$-Lösung bestimmt wird. A. v. Wilpert

Die Bestimmung geringer Kohlenoxydmengen in gasförmigen Kohlenwasserstoffen wird von K. H. Nelson, M. D. Grimes, D. E. Smith und B. J. Heinrich[5] beschrieben. Da Kohlenwasserstoffe außer Methan bei der CO-Bestimmung mit J_2O_5 stören, trennt man CO (0—100 ppm) nach Zugabe von Methan durch fraktionierte Destillation bei tiefen Temperaturen ab (CO—CH_4-Fraktion), entfernt die letzten Kohlenwasserstoffspuren durch Aktivkohle, trocknet und oxydiert mit erhitztem J_2O_5. Das in Freiheit gesetzte Jod wird in KJ gesammelt und spektrophotometrisch bestimmt. Die Genauigkeit beträgt 1—2 ppm CO. — *Arbeitsweise.*

[1] Nature (London) **178**, 1462 (1956). Indian Assoc. Cult. Sci., Calcutta, (Indien).

[2] Proc. physic. Soc. (im Druck).

[3] Proc. Roy. Soc. A **144**, 496 (1934).

[4] Ž. prikl. Chim. **29**, 1512—1521 (1956) [Russisch]. Allunions Aluminium-Magnesium-Institut.

[5] Analyt. Chemistry **29**, 180—183 (1957). Phillips Petroleum Co., Res. Div., Bartlesville, Okla (USA).

Man vermischt genau 1 Liter CO-freies Methan mit 7 Litern der gasförmigen Probe und destilliert in einer entsprechenden Apparatur für fraktionierte Destillationen bei tiefen Temperaturen (z. B. von Podbielnak, Inc., Chicago, Ill.) mit einer Geschwindigkeit von etwa 50 ml/min. Man spült das Gas, dessen Menge man genau aus Druck, Temperatur und Volumen bestimmt, unter geeigneten Vorsichtsmaßregeln mit N_2-Gas, das vorher durch KJ-Lösung geleitet wird, mit einer Geschwindigkeit von 20 ml/min durch ein mit 8 cm Aktivkohle beschicktes Rohr und ein mit wasserfreiem $Mg(ClO_4)_2$ bzw. $CaSO_4$ gefülltes Rohr in das mit J_2O_5 beschickte, auf 150° C erhitzte Verbrennungsrohr. Das in Freiheit gesetzte J_2 wird in einer angeschlossenen, mit 2,5%iger KJ-Lösung gefüllten Waschflasche gesammelt und die Absorption der Lösung im Beckman DU-Spektrophotometer bei 289 mμ gegen KJ-Lösung gemessen. Die Auswertung geschieht mit Hilfe einer Eichkurve. Zur Herstellung der Vergleichslösungen löst man 0,08 g J_2 in einigen ml 2,5%iger KJ-Lösung, füllt mit 2,5%iger KJ-Lösung auf 100 ml auf und verdünnt 10 ml dieser Lösung nochmals mit KJ-Lösung auf 1 Liter. Von dieser Lösung verwendet man je 5, 10, 15, 20 und 25 ml, die man auf jeweils 25 ml mit KJ-Lösung auffüllt. HILDEGARD PLUSKAL

Wasseruntersuchung. W. A. MOORE und M. B. ETTINGER[1] geben über *die Analyse industrieller Abwässer* eine Literaturübersicht mit 31 Zitaten. Die Verff. weisen darauf hin, daß die zur Zeit üblichen Analysenmethoden modernisiert werden sollten, weil sonst kein ausreichender Schutz für Mensch und Tier gegenüber einer Vergiftung des Trinkwassers gewährleistet ist. K. BRODERSEN

O. GÜBELI[2], gibt *eine Übersicht über die moderne Methodik der Mineralwasseruntersuchung*, wobei er die einzelnen zur Analyse schweizerischer Heilquellen angewandten Verfahren, die nach physikalisch-chemischen Grundsätzen entwickelt worden sind, erläutert. Besondere Beachtung findet dabei die *Gasanalyse*, bei der infolge der chemischen Reaktionsfähigkeit der Gase eine bestimmte Reihenfolge bzw. gesonderte Bestimmung der einzelnen Gase vorgenommen werden muß. Die Bestimmung des *Schwefelwasserstoffs*, des dabei wohl empfindlichsten Gases, erfolgt durch Austreiben im Zirkulationsverfahren, Absorption an mit Ammoniumacetat-Ammoniak gepuffertem $CdSO_4$ und jodometrische Titration. Spuren des Gases werden durch colorimetrische Messung von bei Reaktion mit p-Amidodimethylanilin entstehendem Methylenblau bestimmt (Grenze 1 μg H_2S/0,05 ml). Die *Gesamtkohlensäure* wird im Zirkulationsapparat mit inerter Gasfüllung ausgetrieben, in Bariumchlorid + eingestellter Natronlauge absorbiert und alkalimetrisch gegen Phenolphthalein, gewöhnlich aber mit konduktometrischer Indizierung titriert, weil durch die Möglichkeit einer kontinuierlichen Verfolgung des Ausspülvorganges Verluste vermieden werden können. Zur Berechnung der richtigen Verteilung der Kohlensäure und des Schwefelwasserstoffs wird der p_H-Wert mit der Glaselektrode gemessen und eine Probe alkalimetrisch auf den Verbrauch an 0,1 n Salzsäure untersucht, worauf die Gehalte an HS^-, HCO_3^- und CO_3^{2-} für jedes Wasser ermittelt werden können. Die Berechnung der *freien Kohlensäure* erfolgt wie bekannt. — *Die Luftgase O_2, N_2 sowie CH_4, H_2 und die Edelgase* werden in der Siedehitze in ähnlicher Weise wie die Kohlensäure unter Verwendung von CO_2 als Inertgas ausgetrieben und das Gasgemisch über 30%iger Kalilauge aufgefangen, wodurch es bereits isoliert ist. Wegen der Nachteile der volumetrischen Methoden wurde eine *direkte selektive Sauerstoffbestimmung* geschaffen. Diese für gasförmigen Sauerstoff sehr geeignete Methode beruht darauf, daß der Sauerstoff durch die Poren der Kohleelektrode eines Kohle-Zink-Elements in 30%iger Kalilauge, die zur Aufnahme des

[1] Analyt. Chemistry 28, 1819—1821 (1956). Sanit. Engng. Cent., Cincinati, Ohio.
[2] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) 47, 305—332 (1956). ETH Zürich.

Gases zentral durchbohrt und besonders vorbereitet worden ist, an die Elektrodenoberfläche diffundiert, wo er in den Gitterlücken eines Katalysators vom Spinelltyp besonders leicht gelöst und übertragen wird. An der Kohleelektrode entstehen OH^-, bzw. HO_2^- und OH^--Ionen, wobei oberhalb p_H 9, wie im vorliegenden Fall, die Sauerstoff-Wasserstoffperoxydelektrode den einzigen stromliefernden Vorgang darstellt. Die EMK des Elements bei polarisierter Kohleelektrode wird mit einer gegengeschalteten EMK kompensiert. Zur Registrierung auf einem elektronischen Schreiber gelangt nur der Depolarisationsstrom. Kleine Sauerstoffgehalte werden durch ein Umlaufsystem mit konstanter Strömungsgeschwindigkeit und Thermostatierung des Gases und des Elektrolyten erfaßt. Bei einem totalen Umlaufsvolumen von 20 ml sind noch 10 μg Sauerstoff quantitativ erfaßbar. *Wasserstoff* und *Methan* werden durch Verbrennung am CuO-Kontakt mit halbautomatischer Wippvorrichtung bestimmt, *Stickstoff* an Lithium-Calcium-Metall absorbiert, worauf die *Edelgase* spektrographisch bestimmt werden können. Selektive Wasserstoff- und Kohlenoxydbestimmungen scheinen bald ebenfalls möglich. — Die Aufarbeitungs- und Isolierungsmethoden bei der Mineralwasseruntersuchung sind, abgesehen von der Verwendung der Ionenaustauscher auch heute noch die alten. Sehr bewährt hat sich die gleichzeitige Isolierung von *Calcium-* und *Strontium* als Oxalate und die WINKLER-Methodik für *Magnesium*. Von den klassischen Verfahren hat sich die gravimetrische *Sulfatbestimmung* nach Simultanfällung bei eingestelltem p_H-Wert behauptet. Calcium-, Magnesium- und Sulfationen können unter Verwendung von Korrekturfaktoren für die Endpunkte mit Leitfähigkeitstitration erfaßt werden. Zur Isolierung der *Alkalien*, die auch heute noch einen großen Aufwand erfordert, können Ionenaustauscher Anwendung finden. Daneben wird eine Bariumhydrogencarbonat-Bariumhydroxyd-Ammoniumcarbonatmethode benutzt. Nach Abtrennung erfolgt die Bestimmung flammenphotometrisch, wobei zu Kontrollzwecken für *Natrium* als nahezu einziger Möglichkeit die gravimetrische Abtrennung als $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 6H_2O$ nach dem WINKLER-Verfahren und potentiometrische Titration des Urangehalts mit Permanganat nach Reduktion durch Cadmium zur Uranostufe bleibt, für *Kalium* dient die Fällung mit Kalignost und argentometrische Titration des in Aceton gelösten Niederschlages gegen eine blanke Silberelektrode oder acidimetrische Titration nach Umsetzung mit $HgCl_2$. *Kalium* und *Rubidium* können einzeln und auch nebeneinander auf Grund ihrer natürlichen Radioaktivität (^{40}K mit 0,012%, ^{87}Rb mit 27,8% im natürlichen Gemisch der Isotope) bestimmt werden. Spurenbestimmungen von *Jodid und Bromid in Chloriden* werden nach selektiver Oxydation (zuerst Jodid mit Ferrichlorid in schwach saurem Medium, dann Bromid mit Permanganat), Auffangen der Jod- bzw. Bromdämpfe in CCl_4 und Reduktion durch argentometrische Titration mit elektrometrischer Indikation vorgenommen. *Metaborsäure* wird als Methylester abdestilliert und nach Umesterung und Säureverstärkung mit Mannit konduktometrisch bestimmt. Die *Fluorbestimmung* erfolgt potentiometrisch als Mikrotitration mit Ferrichlorid, wobei ein schwerlösliches Hexafluoferrat(III) gebildet wird. Der Endpunkt wird sehr genau angezeigt. Ein Verfahren zur Fluoridtitration mit Cer(IV)-Lösungen ist noch in Ausarbeitung. Wegen der außerordentlichen Schwierigkeiten einer absoluten Trennung der Begleitelemente *Calcium und Strontium* auf chemischem Wege erfolgt die Bestimmung lösungsspektrographisch nach der sogenannten „porous cup"-Methodik (Kohleelektrode) oder besser mit Silberelektroden. Außerdem kann nach Beladung von Dowex 50-Austauschsäulen mit isolierten Calcium-Strontiumgemischen als Chloriden eine quantitative Trennung durch Elution mit 0,3—0,5n Ammoniumtartratlösungen oder 0,03—0,05n ammoniakalischer Nitrilotriessigsäure erzielt werden. Die Kontrolle der Eluate erfolgt hier konduktometrisch oder flammenspektrophotometrisch. Auf diese Weise können 10^{-5} Mole Strontium neben Calcium genau

erfaßt werden. Zur *Ultraspurenanalyse* wird ein Dünnschichteneindampfverfahren benutzt, das im Vakuum 50 l Wasser je Tag aufzuarbeiten gestattet. Die isolierten Ultraspurenelemente z. B. *Schwermetalle* werden polarographisch, amperometrisch und lösungsspektrographisch bestimmt. — Dem Original können Zeichnungen der Apparaturen zur Bestimmung gelöster Gesamtkohlensäure, gelöster Luft- und Edelgase, zur Mikrobestimmung von Jod und Metaborsäure entnommen werden. In einem Anhang wird zur Orientierung über die wichtigsten Ergebnisse eine schematische Zusammenstellung von insgesamt 38 Mineralquellen der schweizerischen Heilbäder, Mineralquellen zu Trinkkuren und Medizinalwässern gegeben.

H. R. Petri

Im Anschluß an frühere Mitteilungen[1] werden vom *Joint A. B. C. M.—S. A. C. Committee*[2] ausführliche Arbeitsvorschriften zur *Bestimmung von Mangan, organischem Kohlenstoff und Chlorid sowie der Alkalität und Acidität in gewerblichen Abwässern* veröffentlicht. Es kommen durchweg bekannte photometrische und maßanalytische Methoden zur Anwendung. *Mangan* wird nach Zerstören der organischen Substanz als Permanganat colorimetriert. Die Bestimmung von *organischem Kohlenstoff* wird nach dem von E. V. Mills[3] angegebenen Verfahren (nasse Veraschung der Probelösung mit heißer Chromschwefelsäure) durchgeführt, bei Gegenwart störender Substanzen (flüchtige organische Verbindungen, Oxalat und Thiocyanat) wird jedoch zur vollständigen Oxydation zwischen den Reaktionskolben und die Absorptionsröhrchen noch ein Verbrennungsrohr geschaltet. Der *Chloridgehalt* der Probenlösung wird nach Mohr oder (bei Gegenwart von Phosphat) nach Volhard titriert. Die *Alkalität* und die *Acidität* werden durch Titration mit 0,1 n Salzsäure oder 0,1 n Natronlauge gegen Methylorange, Bromphenolblau oder Phenolphthalein bestimmt. Stark gefärbte Wässer titriert man elektrometrisch.

K. Machner

Zur Abtrennung und Bestimmung von Sulfat in Grundwasser benutzt Y. Mizutani[4] einen Anionenaustauscher (Amberlite IR-4 B [Cl-Form]). Die mit Salzsäure schwach angesäuerte Wasserprobe wird durch den Austauscher geschickt, wobei das Sulfation von Eisen, Aluminium, Kieselsäure und dem größeren Teil von Phosphorsäure abgetrennt wird. Dann wird das Sulfat durch verdünntes Ammoniak eluiert und als Bariumsulfat bestimmt. Das Verfahren läßt sich in nur 3 Std ausführen.

R. Klement

Gy. Almássy und M. Zs. Kávai[5] berichten über die Anwendung ihrer früher mitgeteilten Methode mit α,α'-Dipyridyl[6] zur raschen und empfindlichen Bestimmung von *Eisen in natürlichen Wässern*. Da die Methode sehr empfindlich ist, genügen 10 ml Wasser. Die unterste Grenze sind 30 μg Eisen im Liter.

J. Plank

Eine Analysenmethode zur Bestimmung von flüchtigen Lösungsmitteln in industriellen Abwässern mit Hilfe der Massenspektrometrie beschreiben G. P. Happ, D. W. Stewart und H. C. Cooper[7]. Zur Analyse wird eine 15 ml-Probe in einen

[1] Analyst **81**, 176 (1956); vgl. diese Z. **155**, 50 (1957); **157**, 292 (1957).

[2] Analyst **81**, 721—728 (1956).

[3] J. Soc. chem. Ind., **50**, 375 T (1931).

[4] Jap. Analyst **5**, 620—622 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Univ. Nagoya (Japan).

[5] Magyar Kémiai Folyóirat **62**, 325—326 (1956) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Medizin. Univ., Debrecen (Ungarn).

[6] Almássy, Gy., und M. Zs. Kávai: Magyar Kémiai Folyóirat **61**, 246 (1955); vgl. diese Z. **150**, 372 (1956).

[7] Analyt. Chemistry **29**, 68—71 (1957). Research Laborat., Eastman Kodak Co, Rochester, N. Y. (USA).

50 ml-Rundkolben eingewogen, der mit einem Schliff an einen etwa 50 ml fassenden Dampfsammler angeschlossen werden kann. Der Dampfsammler besitzt noch einen weiteren Anschluß, beide können durch Hähne verschlossen werden. Bei geschlossenen Hähnen wird die Probe zunächst in flüssigem Stickstoff eingefroren, dann bei offenen Hähnen mit einer 1stufigen Diffusionspumpe evakuiert. Sodann wird von der Pumpe getrennt und das ganze System in einen Thermostaten von Raumtemperatur verbracht. Nach etwa 15 min wird der Hahn in der zum Probengefäß führenden Leitung geschlossen und von dem Rundkolben mit der Probe getrennt. Das Dampfsammelgefäß kann nun mit dem Einlaßsystem eines Massenspektrometers verbunden werden. Auf diese Weise sind verläßliche Konzentrationsangaben bis zu 500 ppm (g/m³) möglich. *Dichlormethan, 1,2-Dichloräthan und 1,2-Dichlorpropan* können bis herunter zu unter 1 ppm, *Aceton und Methanol* jedoch nur bis zu 10—20 ppm nachgewiesen werden. Die Fehlerstreuung liegt bei ± 1%, bei Methanol und Aceton bei ± 5—10%. Die Empfindlichkeit des Nachweises für Methanol und Aceton kann durch eine vorherige Konzentration durch Ausfrieren bis auf 3—4 ppm gesteigert werden. In der Arbeit ist außerdem die kontinuierliche Analyse von Abwässern beschrieben. Wegen der Einzelheiten der Apparatur und des Betriebes muß auf das Original verwiesen werden. Die Verfahren der kontinuierlichen wie der diskontinuierlichen Analyse werden auch für die Untersuchung geringster Mengen flüchtiger Substanzen, z. B. in Körperflüssigkeiten empfohlen. J. Rasch

Die Bestimmung kleinster Mengen von Alkylbenzolsulfonaten in Wässern wird von E. M. Sallee, J. D. Fairing, R. W. Hess, R. House, P. M. Maxwell, F. W. Melpolder, F. M. Middleton, J. Ross, W. C. Woelfel und P. J. Weaver[1] *IR-spektrophotometrisch* durchgeführt. Nach Anreicherung der Alkylbenzolsulfonate (ABS) an Aktivkohle werden die adsorbierten Substanzen mit einer alkalischen Lösung von Benzol-Methanol von der Kohle gelöst, die Lösung wird eingedampft und der Eindampfrückstand mit Salzsäure unter Rückfluß erhitzt. Dadurch wird ein Teil der störenden Verbindungen (organische Sulfate, Phosphate und andere hydrolysierbare Substanzen) entfernt. Andere Störungen (z. B. Kohlenwasserstoffverbindungen, Alkohole und Sterine) werden durch Extraktion mit Petroläther aus alkalischer Lösung beseitigt. Die Alkylbenzolsulfonate werden schließlich als Komplexe des 1-Methylheptylamin isoliert und mit Hilfe der infraroten Spektrophotometrie quantitativ bestimmt. — *Arbeitsweise.* Zum Aufstellen von Eichkurven werden 0, 5, 10, 15, 20 bzw. 25 mg ABS in etwa 15 l destilliertem Wasser gelöst. Man leitet die Lösung über ein Adsorptionsrohr (Länge 60 cm, ∅ 5 cm), das mit 100 g ungemahlener Aktivkohle (Nuchar C-190) beschickt wird. Das Rohr ist durch Drahtnetze (etwa 30 mesh) aus rostfreiem Stahl oder Bronze in 4 getrennte Abschnitte aufgeteilt (Abb. 1), die 10, 40, 30 bzw. 20 g der Kohle enthalten. Man trocknet die einzelnen Abschnitte bei 105—110° C, überführt sie getrennt in 2 l-Kolben und erhitzt hier mit 1 l eines Gemisches aus gleichen Teilen Benzol und Methanol, das 0,04 n an Kalilauge ist, nach Zugabe von Siedesteinen 1 Std unter Rückfluß. Man kühlt ab, filtriert, wäscht den Kohlerückstand 2 mal mit je 100 ml Methanol und wiederholt die Extraktion der Kohle in der beschriebenen Weise. Die vereinigten Filtrate und Waschflüssigkeiten werden eingedampft (die Extrakte der 10 g-Kohlefraktion werden getrennt von den anderen Extrakten weiterbehandelt). Der Rückstand wird in 50 ml warmem Wasser gelöst und die Lösung nach Versetzen mit 30 ml konz. Salzsäure und Verdünnen mit 50 ml Wasser 1 Std unter Rückfluß erhitzt. Man verdampft dann bis fast zur Trockne, löst den Rückstand mit 100 ml Wasser und stellt mit 5%iger Natronlauge auf p_H 8—9 ein. Die erhaltene Lösung

[1] Analyt. Chemistry 28, 1822—1826 (1956). Technical Advisory Committee, Assoc. of American Soap and Glycerine Producers, Inc. (USA).

wird mit 50 ml Petroläther gegebenenfalls unter Zugabe von Äthanol (als Antischaummittel) extrahiert. Man wäscht den Petrolätherextrakt 2 mal mit je 25 ml Wasser, gibt die Waschwässer zu der wäßrigen Lösung, verkocht den Alkohol, kühlt ab, neutralisiert mit verdünnter Schwefelsäure gegen Lackmus, gibt 50 ml Pufferlösung (man löst 6,8 g KH_2PO_4 in 1 l Wasser und stellt mit 25%iger Natronlauge auf p_H 6,8—6,9 ein) und 2 Tr. 1-Methylheptylamin zu, schüttelt kräftig und fügt anschließend noch 50 ml einer täglich frisch bereiteten Lösung von 400 mg 1-Methylheptylamin in 400 ml Chloroform und 25 ml Chloroform hinzu. Das Reaktionsgemisch wird 3 min kräftig geschüttelt. Man läßt die organische Phase in einen 400 ml-Becher ab und wiederholt die Extraktion der wäßrigen Schicht in der beschriebenen Weise. Anschließend wird mit 5 ml der 1-Methylheptylaminlösung und 45 ml Chloroform, danach allein mit 50 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Chloroformextrakte werden eingedampft, der Rückstand quantitativ mit 25 ml Chloroform in einen 50 ml-Becher gespült und zur Trockne verdampft. Zur Entfernung des überschüssigen Amins wird 30 min auf einem Dampfbad erhitzt, der Rückstand in etwa 1 ml Schwefel- oder Tetrachlorkohlenstoff gelöst, die Lösung durch einen Capillartrichter über Glaswolle in einen 2 ml- bzw. 5 ml-Meßkolben filtriert und mit Schwefel- oder Tetrachlorkohlenstoff zur Marke aufgefüllt. Man bestimmt die Extinktion der erhaltenen Lösung unter Verwendung geeigneter Küvetten bei 9,0—10,5 μ (der ABS-Aminkomplex hat Absorptionsmaxima bei 9,6 und 9,9 μ.) Vergleichslösung ist Schwefel- bzw. Tetrachlorkohlenstoff. — Zur Bestimmung von ABS in Wässern wird eine geeignete Menge der Probe (ABS-Gehalt 10—25 mg) mit einer Fließgeschwindigkeit von etwa 35 l/Std durch das Adsorptionsrohr geleitet. Werden nur 2 l Wasser oder weniger zur Analyse benötigt, wird die Probe 2 min mit 10 g Aktivkohle geschüttelt und anschließend filtriert. Die Bestimmung wird dann in der beschriebenen Weise fortgesetzt. An Hand von Eichkurven wird ausgewertet. K. Machner

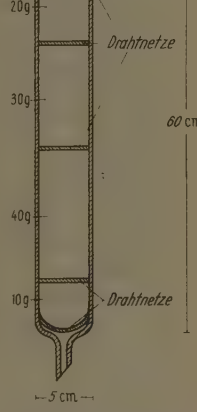


Abb. 1. Absorptionssäule nach Sallee u. Mitarb.

Die qualitative und quantitative Bestimmung von Legierungskomponenten mit Hilfe der Röntgenstrahlfluorescenz beschreibt C. Sautier[1]. Erfaßt werden dabei nur die Bestandteile der Oberfläche. Die qualitative Analyse kann durch Verwendung hoher Strahlungsintensität (90 kV, 5 mA) in einigen min ausgeführt werden. Mit den Linien K_α oder L_α sind noch 0,5—1% der leichten und 2—3% der schwereren Elemente nachzuweisen. Durch Messung der Intensität der Linien unter Berücksichtigung der Expositionsdauer können quantitative Aussagen über die Zusammensetzung der Oberfläche gemacht werden. G. Denk

Photometrische Bestimmung von Wismut in metallurgischen Erzeugnissen. J. Kinnunen und B. Wennerstrand[2] haben das von ihnen angegebene Verfahren[3] korrigiert, da sie nachträglich festgestellt haben, daß Wismutdiäthyldithiocarbaminat sowohl in Chloroform als auch in Tetrachlorkohlenstoff, Amylacetat

[1] Rev. Métallurgie **54**, 1—8 (1957).

[2] Chemist-Analyst **45**, 109 (1956). Outokumpu Oy, Metalworks, Pori (Finnland).

[3] Kinnunen, J., u. B. Wennerstrand: Chemist-Analyst **43**, 88 (1954); vgl. diese Z. **147**, 365 (1955).

und Äthylacetat lichtempfindlich ist. Es muß daher im Dunkeln gearbeitet werden oder die genannten Lösungsmittel sind durch n-Pentanol bzw. n-Butanol zu ersetzen.

K. Machner

Ein Verfahren zur Bestimmung des Urangehaltes von metallurgischen Legierungen beschreiben G. W. C. Milner und J. W. Edwards[1] im Anschluß an Arbeiten von A. Bacon und G. W. C. Milner[2]. Durch Fällung als Uranylammoniumphosphat in Gegenwart von Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA) erreicht man eine Trennung des Urans von Eisen, Chrom, Kupfer, Nickel, Vanadium, Cer, Neodym und Wismut. Die Uranbestimmung erfolgt nach Reduktion im Bleireduktor durch cerimetrische Titration. — Für *Wismut-Uranlegierungen*, welche bis zu ungefähr 20% *Uran* enthalten, hat sich folgende *Arbeitsweise* bewährt. Nach Auflösen der Legierung in 25%iger Salpetersäure und Zerstören von Nitrit mit Harnstoff füllt man in einem Meßkolben auf. Einen aliquoten Teil mit 5—100 mg Uran versetzt man bei einem Volumen von 150—200 ml mit einem geringen Überschuß an 10%iger ÄDTA-Lösung (Na-Salz), stellt gegen Methylrot ammoniakalisch und versetzt mit Acetatpuffer (0,1 m an Essigsäure und Ammoniumacetat) bis zum Umschlag nach rot. Nach Zugabe von 2 g Diammoniumphosphat wird die Lösung 2—3 min aufgekocht, nach 30 min 5 min zentrifugiert und die trübe überstehende Lösung filtriert. Der Niederschlag in der Zentrifuge wird nach Aufrühren mit heißer 2%iger Ammoniumchloridlösung, die etwas Diammoniumphosphat enthält, nochmals zentrifugiert und die Lösung durch das gleiche Filter filtriert. Dieser Vorgang wird noch zweimal wiederholt und das Filter 2—3mal ausgewaschen. Die Niederschläge in Zentrifuge und Filter werden in heißer Salzsäure gelöst und in das vorher benutzte Becherglas übergespült (Volumen etwa 80 ml). Die erhaltene Lösung wird mit 80 ml 1 n Salzsäure in einen vorbereiteten Reduktor übergespült, mit 1 n Salzsäure nachgewaschen, das Eluat mit 1 ml 0,001 n Ferroinlösung sowie 1 Tropfen Phosphorsäure (D 1,75) versetzt und mit 0,02 n Cer(IV)-sulfatlösung bis zum Verblassen der Farbe titriert. Nach Zusatz von 2 ml Phosphorsäure titriert man dann bis zur vollständigen Entfärbung. Ein Blindwert des Reduktors ist zu berücksichtigen. Bei der Analyse von Wismut-Uranlegierungen nach der vorliegenden Methode wird bei einem Gehalt von 1,134% Uran eine Abweichung von ± 0,009%, bei 1,800% von ± 0,015% festgestellt. Der *Wismutgehalt* kann aus der gleichen Auffüllung durch direkte komplexometrische Titration (Brenzcatechinviolett als Indicator) ermittelt werden. — *Vorbereitung des Reduktors.* Der 30 cm lange, mit gesiebtem Bleipulver (40—60 Maschen) gefüllte Bleireduktor wird vor Gebrauch nacheinander mit 200 ml 3 n Salzsäure, die 10 mg Eisen(III) enthält, und 200 ml 1 n Salzsäure durchgespült. Zur Ermittlung des Blindwertes schickt man mit einer Geschwindigkeit von 100 ml/min 80 ml Salzsäure (1 : 3) durch den Reduktor, anschließend in kleinen Anteilen 80 ml 1 n Salzsäure und titriert das Eluat nach Zugabe von 2 ml Phosphorsäure und 1 ml Ferroinlösung wie die Probe.

H. Garschagen

Interessante Anwendungen der spektrochemischen Verfahren zur Herkunftsbestimmung von Funden metallischer Gegenstände aus vorgeschichtlicher Zeit bringt eine Arbeit von J. Derkosch, F. X. Mayer und H. Neuninger[3] über *spektralanalytische Untersuchungen von urzeitlichen Kupferfunden.* Zur Analyse

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 109—114 (1957). Atomic Energy Res. Establishment, Harwell near Didcot, Berks. (England).

[2] Atomic Energy Research Establishment, Report C/R 1813 (1956); H. M. Stationary Office.

[3] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1649—1661. II. Chem. Inst. Univ. und Chem. Lab. Inst. gerichtl. Chem. Wien.

werden der Wechselstromabreißbogen nach PFEILSTICKER bei 220 Volt und 4 bzw. 5 Amp. Kurzschlußstrom angewendet mit Gegenelektrode aus einem Pt-Stift von 0,5 mm ⌀ oder angespitzter Ruhstrat-Spektralkohle. Die Entladung wird auf den Spalt eines Zeiss-Quarzspektrographen Q 24 abgebildet. In mehreren Tabellen werden die Analysenergebnisse von Gediegen-Kupfer und Erzproben verschiedener Lagerstätten wiedergegeben, wobei die letzten wesentlich stärkere Verunreinigungen durch zahlreiche Elemente zeigen. Gediegen-Kupfer dagegen enthält außer Al, Ca, Fe, Mg und Si in wechselnden Konzentrationen häufig nur noch Spuren von Ag, As und Pb. Zwar ergeben sich aus der Zusammensetzung vieler Fundstücke Hinweise auf ihre Herkunft, doch sind die Verunreinigungsmöglichkeiten bei der Herstellung so groß, daß eine eindeutige Zuordnung der Objekte zu bestimmten Lagerstätten sehr schwierig ist. J. VAN CALKER

Zur qualitativen elektrometrischen Analyse von Oxydationsanlaufschichten auf Kupfer nach MILEY weisen F. BOUILLON, J. PIRON und M. DELIL[1] darauf hin, daß die durch anodische Oxydation in Natronlauge erzeugten Schichten sich durch Aufnahme der Stromspannungskurve an diesem Kupfer (als Kathode) in 0,2 m Ammoniumchloridlösung zwar gut an Hand der Reduktionspotentiale analysieren lassen, daß die Methode jedoch bei Verwendung von Kaliumchloridlösung versagt, insbesondere wenn es sich um den Nachweis von Kupfer(II)-hydroxyd handelt, da die Reduktionsstufen dann durch eine Wasserstoffentwicklung verdeckt sind. Sowohl für die qualitative wie für die quantitative Analyse ist wesentlich, daß in einer Lösung gemessen wird, in der Kupferhydroxyd löslich ist und in der die Reduktionsgeschwindigkeit größer oder wenigstens gleich der Auflösungsgeschwindigkeit ist. Da demnach nicht allein die reduzierbaren Substanzen, sondern auch die Leitsalzlösung für den Befund maßgebend sind, bedarf die Auswertung nach MILEY besonderer Sorgfalt. K. CRUSE

Zur photometrischen Bestimmung von Kupfer in Bronzen, Stählen, Legierungen, Erzen und Mineralen empfehlen A. J. BLAIR und D. A. PANTONY[2] die Verwendung von *8-Oxychinaldin* als Reagens. 8-Oxychinaldin reagiert mit Kupfer unter Bildung einer gelben bzw. braunen Farbverbindung, die mit einem Gemisch aus Benzol und Chloroform extrahiert werden kann und ihr Absorptionsmaximum bei 400 mμ hat. Nach geeignetem Aufschluß der Probe wird das Kupfer aus wäßriger Lösung (p_H 5—8) als 8-Oxychinaldat mit Chloroform extrahiert und von den begleitenden Elementen säulenchromatographisch getrennt. Eisen, Molybdän und Vanadium in Mengen über 0,5, 0,2 bzw. 0,01 mg stören. — *Arbeitsweise.* Die Probe (etwa 5 mg) wird mit einem geeigneten Säuregemisch (Eisen-, Nickel- und Chromlegierungen, Erze und Minerale) oder 10%iger Natronlauge (Aluminium- und Zinklegierungen) aufgeschlossen. Zur Entfernung der Salpetersäure wird mit Schwefelsäure eingedampft. Bei Gegenwart größerer Mengen Eisen und Molybdän, Gold, Gallium und Thallium(III) wird der Eindampfrückstand mit Salzsäure verdünnt und 2mal mit Äther extrahiert. Zinn- und Antimonlegierungen werden durch Eindampfen mit Bromwasserstoffsäure. Brom und Schwefelsäure aufgeschlossen, Zinn und Antimon als Bromide verflüchtigt, Blei als Sulfat abgeschieden. Zur Extraktion des Kupfers aus wäßriger Lösung werden 10 ml der schwefelsauren Probelösung mit einem Kupfergehalt von 0,01—0,5 mg in einem 50 ml-Scheidetrichter mit 10 ml Chloroform und 1 ml einer 2%igen Lösung von 8-Oxychinaldin in 2 n Essigsäure versetzt. Man fügt tropfenweise Ammoniak (1:1) hinzu, bis ein bleibender Niederschlag entsteht, gibt dann noch 5 ml 4 n Ammoniumacetatlösung zu,

[1] Nature (London) **178**, 1406—1407 (1956). Univ. Brüssel (Belgien).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 121—128 (1957). Royal School of Mines, London, S. W. 7 (England).

stellt durch Zugabe von Schwefelsäure oder Ammoniak auf p_H 6 ein und schüttelt kräftig. Die Chloroformschicht wird abgelassen, die wäßrige Phase mit 2 ml Chloroform gewaschen. Die Extraktion wird noch 2mal mit jeweils 10 ml Chloroform und 0,5 ml der Oxychinaldinlösung in der beschriebenen Weise wiederholt. Die vereinigten Extrakte werden auf 5—10 ml eingedampft und mit der gleichen Menge Benzol versetzt. (Bei Gegenwart von mehr als 0,05 mg Chrom wird zur Trockne verdampft, der Rückstand im Ofen etwa 2 Std auf 130°C erhitzt und nach dem Erkalten in 10 ml eines Gemisches aus gleichen Teilen Benzol und Chloroform gelöst.) Die erhaltene Lösung wird quantitativ durch eine vorbereitete chromatographische Säule von aktiviertem Aluminiumoxyd geleitet[1], an der alle 8-Oxychinaldate, außer der Chromverbindung, adsorbiert werden. Bei Gegenwart von Chrom wird mit 25 ml Benzol-Chloroform (1:1) nachgespült. Man eluiert das Kupfer mit 25 ml einer 0,5%igen Lösung von 8-Oxychinaldin in Chloroform-Benzol (1:1), fängt das Eluat in einem trockenen 50 ml-Meßkolben auf, wäscht mit etwa 25 ml des Benzol-Chloroformgemisches nach, füllt zur Marke auf und mißt die Extinktion der erhaltenen Farbsalzlösung bei 400 mμ. Eine Blindwertbestimmung wird durchgeführt. Zum Aufstellen der Eichkurve wird eine verdünnte Kupfersalzlösung mit einem Überschuß an 8-Oxychinaldin versetzt, der Niederschlag abfiltriert und bei 120°C getrocknet. Man löst den Niederschlag in Benzol-Chloroform (1:1), stellt geeignete Verdünnungen her und bestimmt die Extinktion dieser Lösungen bei der genannten Wellenlänge. Im gewünschten Konzentrationsbereich (0,01—0,5 mg Cu) folgt die Kurve dem Beerschen Gesetz. — Nach dem beschriebenen Verfahren sollen sich Kupfermengen unter 0,15 mg/50 ml Eluat mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,5 μg bestimmen lassen. K. Machner

Zur Bestimmung von Sauerstoff in Metallen (Kupfer, Nickel, Kupfer-Molybdänlegierungen) empfehlen A. K. Babko, A. I. Volkova und O. F. Drako[2] das bereits früher für die Sauerstoffbestimmung in Metalloxyden vorgeschlagene Schwefelverfahren[3], das auf der Umsetzung des Oxydsauerstoffs mit Schwefel zu SO_2 beruht. Um die Methode für die in den Metallen vorhandenen Mikromengen Sauerstoff brauchbar zu machen, wird mit den Schwefeldämpfen im Vakuum erhitzt und die SO_2-Bestimmung erfolgt nach Absorption in Wasser colorimetrisch mit dem Fuchsinformaldehydreagens. In 1 g Einwaage können noch 10^{-4}% Sauerstoff erfaßt werden. Die Analysendauer beträgt 5—6 Std. Die Originalarbeit enthält eine genaue Beschreibung der verwendeten Apparatur und der Arbeitsweise sowie Reinigungsvorschriften für den benötigten Stickstoff und Schwefel. W. Böhm

Flammenphotometrische Bestimmung von Natrium in Aluminium-Kupferlegierungen. Obwohl die Intensität der Flamme bei der Wellenlänge der Natriumlinie durch Aluminium und Kupfer beeinflußt wird, konnten H. F. Hourigan und J. W. Robinson[4] durch eine geeignete Verdünnung (1 g Legierung auf 100 ml Lösung) eine brauchbare *Arbeitsvorschrift zur flammenphotometrischen Natriumbestimmung in Aluminium-Kupferlegierungen* ausarbeiten. 1 g Bohrspäne der Legierung werden in 15 ml konz. Salzsäure in einem 750 ml-Becher gelöst und mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Bei höheren Siliciumgehalten wird zentrifugiert, sonst genügt es, die unlöslichen Bestandteile absetzen zu lassen. Die überstehende

[1] Blair, A. J., und D. A. Pantony: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 545 (1956); vgl. diese Z. **156**, 150 (1957).

[2] Zavodskaja Laborat. **23**, 137—140 (1957) [Russisch]. Ukrain. Akad. Wiss.

[3] Babko, A. K., K. E. Klejner und L. V. Markova: Zavodskaja Laborat. **22**, 640 (1956); vgl. diese **Z. 156**, 59 (1957).

[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 161—164 (1957). Post Office, Engineering Department, Birmingham (England).

klare Lösung wird flammenphotometrisch untersucht. Die Verff. arbeiten mit einem Filterinstrument. Die Eichkurven werden mit synthetischen Lösungen aufgestellt, die entsprechende Aluminium- und Kupfermengen enthalten. Die Verff. haben Eichkurvenscharen mit wechselnden Kupfergehalten in Gegenwart von Aluminium aufgestellt und können zeigen, daß Kupfergehalte bis zu 4% in der Legierung durch die Verdünnung ohne Einfluß bleiben. Selbst eine Kupfermenge in der Lösung, die 100% in der Legierung entspricht, zeigt nur eine Abweichung von 3—4 Skalenteilen. Damit genügt es, den Legierungstyp zu kennen, um Eichproben ansetzen zu können. Die Eichkurven gelten bis zu 100 ppm Natrium in der Lösung.

F. Rosendahl

Zur colorimetrischen Schnellbestimmung von Aluminium in Aluminium-Kupferlegierungen empfehlen M. C. Steele und L. J. England[1] folgende *Arbeitsweise*: 1 g Legierung wird in 10 ml konz. Salpetersäure gelöst und in einem Meßkolben zu 100 ml aufgefüllt. Ein aliquoter Teil von 10 ml wird mit 5 ml 20%iger Natronlauge 1—2 min gekocht, abgekühlt und auf 100 ml aufgefüllt. Nach Absitzen des Niederschlages fügt man zu 5 ml der Auffüllung 20 ± 0,5 ml 0,005%ige Eriochromcyaninlösung (frisch aus einer 0,025%igen Lösung bereitet) bis zum Umschlag von Blau nach Rot, füllt zu 100 ml auf und mißt nach 15 min bei 550 mμ. Für jede Serie ist eine Blindprobe aller Reagentien mit 1 g reinstem Kupfer anzusetzen. — Die angegebene Vorschrift gilt für *Aluminiumbronzen* mit 2% Al. Bei anderen Aluminiumgehalten muß zur Anfärbung ein entsprechender aliquoter Teil entnommen werden. Die nach der vorliegenden Methode erhaltenen Ergebnisse stimmen auf 0,01% mit gravimetrischen Aluminiumbestimmungen überein.

H. Garschagen

Zur colorimetrischen Bestimmung des Siliciums in Siluminen als Molybdänblau verwenden V. N. Tolmačev und L. A. Zatučnaja[2] die milden Reduktionsmittel 1-Amino-2-naphthol-4-sulfonsäure (I) oder Ascorbinsäure (II) und erhalten sehr gut übereinstimmende Werte. — 5 ml der zu untersuchenden Lösung oder der Standard-Siluminlösung werden mit 16 ml 0,15 n Schwefelsäure, 5 ml Molybdatlösung und nach 5 min mit 2 ml I-Lösung[3] oder 2 ml 1%iger Ascorbinsäurelösung versetzt. Nach weiteren 20 min wird photometriert.

W. Böhm

Titan und Titanlegierungen. *Zur turbidimetrischen Chlorbestimmung in Titan* empfehlen H. J. G. Challis und J. T. Jones[4] folgende *Arbeitsweise*. Von Titanschwamm werden 10 g in 750 ml Schwefelsäure (1 + 4) am Rückflußkühler gelöst, mit 10 ml konz. Salpetersäure versetzt, bis zum Vertreiben der braunen Dämpfe erhitzt und nach Filtrieren auf 1000 ml aufgefüllt. Von Titangranalien und -barren löst man entweder 1 g in 75 ml Schwefelsäure (1 + 4) am Rückfluß und füllt nach Zugabe von 2 ml Salpetersäure und zweiminutigem Kochen zu 100 ml auf, oder man löst 1 g in 10 ml Wasser und 4 ml 40%iger Flußsäure, versetzt mit 1 g Borsäure sowie 2 ml Salpetersäure, erhitzt bis zur Entfärbung und füllt nach Filtrieren zu 100 ml auf. 20 ml der Auffüllung werden in einem 100 ml Meßkolben mit 10 ml Säuregemisch (80 ml Wasser, 20 ml konz. Salpetersäure und 100 ml konz. Schwefelsäure), 50 ml Wasser und 5 ml 0,5%iger Silbernitratlösung versetzt, zur Marke aufgefüllt, 15 min dunkel gestellt und die

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 148—149 (1957). Metal Manufactures Ltd., Port Kembla (Australien).

[2] Zavodskaja Laborat. **23**, 152—153 (1957) [Russisch]. Staatl. Univ. Charkov.

[3] Herstellung siehe G. V. Potter: Analyt. Chemistry **22**, 927 (1950); vgl. diese Z. **134**, 65 (1951/52).

[4] Analyst **81**, 703—708 (1956). Imperial Chemical Industries Ltd., Kynoch Works Witton, Birmingham (England).

Trübung im Photometer (Ilfordfilter Nr. 602) gemessen. Ein Chloridgehalt von 0,6 mg in 100 ml soll nicht überschritten werden. Die Ermittlung des Chlorgehaltes erfolgt mit Hilfe einer Eichkurve; ein Blindwert der Reagentien ist zu berücksichtigen. — Der Zeitbedarf für 10 Proben beträgt etwa 3 Std, die durchschnittliche Abweichung der Ergebnisse 0,015% abs. Die Methode eignet sich für Gehalte von 0,0001—0,0075 g Chlor. H. GARSCHAGEN

Zur potentiometrischen Schnellbestimmung von Chlorid in Titanschwamm haben H. V. MALMSTADT, E. R. FETT und J. D. WINEFORDNER[1] ein Verfahren angegeben, das auf der Methode von N. H. FURMAN und G. W. LOW jr.[2] aufgebaut ist, also die Titration in einer Silberkonzentrationskette gegen eine Lösung mit bekanntem Chloridgehalt als Prinzip verwendet. Es sind hierzu noch 2 Verfahren für die schnelle Aufbereitung des Titanschwammes ausgearbeitet worden. — *Ausführung.* Die Probe von 1 g wird zunächst in 10 ml konz. Schwefelsäure und 25 ml Wasser bei aufgesetztem Rückflußkühler unter Erwärmen völlig gelöst (etwa in 4 Std), die Lösung nach dem Abkühlen auf 50 ml aufgefüllt. 25 ml dieser Lösung werden dann bis zu einer Temperatur von 150° C abdestilliert, wobei das Kühlerende in 2,50 ml 10 m Schwefelsäure eintauchen und die Destillation der Salzsäure ohne Verzug erfolgen soll (eine einfache Vorrichtung ist angegeben). Die Vorlage mit Destillat wird auf 25 ml aufgefüllt (1 m schwefelsauer), direkt in die Zelle (15 ml) eingefüllt und auf die sich einstellende Potentialdifferenz gegen die 2. Silberchloridelektrode in ebenfalls 1 m Schwefelsäure mit bekanntem Chloridgehalt untersucht, aus der sich der Chloridgehalt berechnen läßt. Wegen der Löslichkeit des Silberchlorids ist bei sehr geringen Chloridgehalten (unter 0,03%) der Vergleich mit Blindproben ratsam. Ein Gehalt von 0,163% wird im Mittel auf 0,0018% genau erfaßt. Zugaben bis zu 1% Eisen als Eisen(II)-ammoniumsulfat stören die Analyse nicht. — Die Auflösung der Probe kann auf 30 min verkürzt werden, wenn im Gemisch aus 8 ml konz. Schwefelsäure und 2,5 ml 48—50%iger Fluoborsäure am Rückfluß in 25 ml Wasser gelöst wird. Da diese Lösung zur Destillation ungeeignet ist, wird zunächst durch Zugabe von 1 g Hydroxylaminsulfat das dreiwertige Titan oxydiert (ohne daß Eisen oxydiert wird!), die Lösung auf 125 ml verdünnt und in der Zelle gemessen. Wesentlich ist, daß gegen eine Vergleichslösung mit möglichst gleicher ionaler Konzentration gemessen wird, am besten gegen die analoge Lösung einer gelösten Probe mit bekanntem Chloridgehalt, wodurch auch Chloridgehalte der verwendeten Säuren ausgeschaltet werden, die andernfalls bestimmt werden müssen (eine Vorschrift ist angegeben). Die Methode ist für Chloridgehalte von 0,001 bis 0,5% geeignet. K. CRUSE

Zur Bestimmung von Aluminium in Titan und Titanlegierungen mit Aluminon (Ammoniumsalz der Aurintricarbonsäure) teilt D. K. BANERJEE[3] je eine Arbeitsvorschrift für die Konzentrationsbereiche 0,1—1% und 1—10% Aluminium mit. *Reagentien. Aluminiumreagens I.* Man löst 0,7 g Aluminon in 400 ml Wasser, gibt 140 ml 10%ige methanolische Benzoesäure zu, verdünnt mit Wasser auf 700 ml, fügt 700 ml Pufferlösung (950 ml Ammoniumhydroxyd + 860 ml Eisessig mit Wasser auf 2 l verdünnt. Die Lösung soll bei Verdünnung 1 : 20 einen p_H-Wert von 5,25—5,35 haben) und 700 ml 1%iger Gelatinelösung zu und läßt 3 Tage zur Stabilisierung stehen. — *Arbeitsvorschriften. 1. 0,1—1% Al*: Zur Aufstellung der Eichkurve werden 1—5 ml einer Al-Standardlösung (10 μg Al/ml) mit 15 ml Wasser, 3 ml 60%iger Perchlorsäure und 1 ml 1%iger Thioglykolsäure gemischt. Nach

[1] Analyt. Chemistry 28, 1878—1882 (1956). Univ. Urbana, Ill. (USA).

[2] J. Amer. chem. Soc. 57, 1585 (1935); vgl. diese Z. 115, 139 (1938/39).

[3] Analyt. Chemistry 29, 55—60 (1957). Chase Brass u. Copper Co., Waterbury, Conn. (USA).

5 min gibt man einen Tropfen Metakresolpurpur (0,1%ige Lösung) hinzu, stellt mit 1 : 1 Ammoniumhydroxyd auf blaßrot ein, verdünnt die Lösung auf 25 ml und fügt 15 ml Aluminiumreagens I hinzu. Nach 30 min Erhitzen auf dem Dampfbad ist die Farbentwicklung beendet. Die kalte Lösung wird auf 100 ml verdünnt und die Durchlässigkeit bei 540 mμ gegen Wasser gemessen (Beckman DU, 1 cm-Küvetten). — Zur Bestimmung der Probe werden 0,3—1,0 g Substanz in 15—50 ml 1 : 1 Schwefelsäure bis zur Auflösung erhitzt. Titan oxydiert man mit wenig 30%igem Wasserstoffperoxyd und verkocht den Überschuß. Die erkaltete Lösung wird auf 500 ml verdünnt. Ein aliquoter Teil (20—30 μg Al) wird mit 6 ml konz. Salzsäure versetzt, auf 50 ml verdünnt und eisgekühlt. Mit 6 ml 5%iger Kupferronlösung fällt man Titan; vorhandenes Eisen, Wolfram, Molybdän, Vanadium, Zinn, Antimon und Wismut fallen mit. Das Filtrat wird mit 10 ml konz. Salpetersäure und nochmals mit 10 ml konz. Salpetersäure + 10 ml 60%iger Perchlorsäure bis zur Zerstörung organischer Substanz erhitzt. Liegt Chrom vor, so wird es mit Perchlorsäure und Salzsäure (tropfenweise zugeben) oxydiert und als Chromylchlorid verflüchtigt. Zu der auf 3—4 ml eingeengten Lösung gibt man 15 ml Wasser und 1 ml Thioglykolsäure und verfährt weiter wie bei der Aufstellung der Eichkurve. Eine Blindprobe durchläuft das gesamte Verfahren und wird bei der Berechnung des Gehaltes berücksichtigt. — *2. 1—10% Aluminium*: Zur Aufstellung der Eichkurve legt man aliquote Teile einer Al-Standardlösung (40 μg Al/ml) mit 100 bis 150 μg Al vor und verfährt wie oben; es werden aber 25 ml einer Reagenslösung II mit doppeltem Aluminongehalt zugesetzt. Das Endvolumen der Meßlösung beträgt 200 ml. Gemessen wird nach dem Differentialverfahren gegen eine Bezugslösung mit 100 μg Al. Das Spektralphotometer wird mit dieser Bezugslösung bei 540 mμ auf 100% Durchlässigkeit eingestellt (Spaltbreite 0,055—0,056 mm) und die Eichlösung in 1 cm-Küvetten gegen diese Bezugslösung gemessen. — Zur Probenbestimmung werden 0,2—0,6 g Substanz in 15—30 ml Schwefelsäure (1 : 1) gelöst und wie oben weiterbehandelt. Der zu entnehmende aliquote Teil soll etwa 120 μg Al enthalten. Zur Kupferronfällung werden 10 ml Kupferronlösung und zur Farbentwicklung 25 ml Reagenslösung II verwendet. Das Endvolumen der Meßlösung beträgt 200 ml. Gemessen wird wie bei der Aufstellung der Eichkurve gegen eine 100 μg Al-Bezugslösung. Eine Blindprobe durchläuft das gesamte Verfahren. Ihr Al-Gehalt ist der Eichkurve für 0,1—1% Al zu entnehmen. — Die nach beiden Verfahren erzielten Ergebnisse sind sehr befriedigend. Der Zusatz von Thioglykolsäure ist in beiden Verfahren zu unterlassen, wenn Kationen wie Kobalt in merklicher Menge vorliegen, die zwar keine Farblacke mit Aluminon, wohl aber störende Thioglykolsäurekomplexe bilden. Die Methode sollte auch für höhere Al-Gehalte als 10% anwendbar sein, solange in den zur Bestimmung verwendeten aliquoten Teilen nicht mehr als 20 mg Titan enthalten sind. H. Specker

Bestimmung kleiner Wismutgehalte (0,005 bis 0,0005%) in Legierungen auf Chrom-Nickelbasis. Das von V. I. Kuznecov und L. I. Papušina[1] in Fortführung ihrer Arbeiten über organische Kollektoren[2] vorgeschlagene Verfahren beruht darauf, daß das BiJ_4^--Anion durch *Methylviolett* schon aus sehr verdünnten Lösungen (1 μg Bi in 100 ml Lösung) quantitativ gefällt wird und in dieser Form von vielen anderen Metallen getrennt werden kann. Störend wirken Cu, Sb und gegebenenfalls auch Sn, die mitfallen können und daher vor der Bi-Bestimmung zu entfernen sind. Cr und Ni stören nicht. Da das angewandte Methylviolett (1%ige Lösung) Cu enthalten kann, ist es mit H_2S, oder einfacher durch Fällung eines Teiles mit NH_4J oder KJ (11 g Methylviolett/Liter mit 25 bis

[1] Ž. anal. Chim. **11**, 686—688 (1956) [Russisch]. (Mit engl. Zusammenfassung.)
[2] Kuznecov, V. I.: Ž. anal. Chim. **9**, 199 (1954); vgl. diese Z. **145**, 290 (1955).

50 ml 5%iger KJ- oder NH_4J-Lösung in dünnem Strahl) vom Cu zu befreien. — *Analyse von Chromnickelstahl.* 1—4 g Stahl werden in Salzsäure-Salpetersäure gelöst und unter Zusatz von 15—40 ml konz. H_2SO_4 eingedampft. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit 100—250 ml Wasser, filtriert die Kieselsäure ab und neutralisiert das Filtrat (500—700 ml) mit NH_3 bis schwachsauer (Kongopapier). Man setzt je 100 ml Lösung 3 ml H_2SO_4 (1 : 4) und 1—2 ml 5%iger NH_4J- oder KJ-Lösung sowie je 6—7 ml 1%iger Methylviolettlösung, danach noch 20—18 ml der NH_4J- oder KJ-Lösung hinzu, rührt 3 min, filtriert nach 1 –2 Std (oder längerem Stehen) und wäscht mit 0,2 n Schwefelsäure, die je Liter je 10—20 ml Methylviolett- und NH_4J- oder KJ-Lösung enthält. Dann verascht man das Filter (nach Zusatz von einigen Tropfen Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure) bei Rotglut, löst den Rückstand in Salzsäure, setzt 1 ml $AlCl_3$-Lösung (0,5 g Al in HCl, auf 100 ml verdünnt) hinzu, fällt Bi + Al (zur Trennung von Cu usw.) mit NH_3, löst den Niederschlag in Salzsäure, filtriert, dampft mit 2,5 ml Schwefelsäure (1 : 4) die Lösung ein (zwecks Entfernen von HCl) und colorimetriert das Wismut in bekannter Art mit KJ und schwefliger Säure. A. v. Wilpert

Eisen, Stahl. *Die spektrochemische Analyse von Stahl mit rotierender Elektrode* behandelt J. P. Pagliassotti[1]. Drehspähne der Stahlproben werden in Säure gelöst. Ein um seine horizontal liegende Achse rotierendes Graphitscheibchen taucht unten in die zu untersuchende Lösung ein und wird dadurch immer aufs Neue benetzt. Von einer Graphit-Gegenelektrode aus brennt gegen dieses Scheibchen eine kondensierte Funkenentladung, durch welche die Anregung erfolgt[2]. Standardlösungen werden entweder aus chemisch analysierten Proben gewonnen oder synthetisch hergestellt. Als Bezugselement dient Fe mit der für alle zu bestimmenden Elemente einheitlich benutzten Referenzlinie 3205,4 Å. Die Analysen erstrecken sich auf die Elemente Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Si und V, für die folgende Analysenlinien in den aufgeführten Konzentrationsbereichen verwendet werden: Cr 2677,2 und 2822,4 von 0,07 bis 0,6% bzw. 0,5 bis 3,5%, Cu 3247,0 von 0,023 bis 0,15%, Mn 2933,1 von 0,27 bis 1.2%, Mo 3170,4 von 0,15 bis 0.7%, Ni 3414.8 und 3012,0 von 0,1 bis 0,7 bzw. 0,5 bis 3,5%, Si 2881,6 von 0,17 bis 0,4% und V 3184,0 von 0,1 bis 0,5%. Die Meßpunkte liegen sehr gut auf den in der Arbeit wiedergegebenen geradlinigen Eichkurven. Die Analysengenauigkeit beträgt etwa 2—4% des Gehaltes. J. van Calker

Eine robuste Vakuumschmelzapparatur zur Bestimmung von Gasen in Eisenmetallen wird von K. Speight und G. M. Gill[3] beschrieben. Einzelheiten über die praktisch blindwertfrei arbeitende Apparatur sind dem mit 9 Abb. versehenen Original zu entnehmen.

Bei einer Überprüfung der gebräuchlichsten Verfahren zur photometrischen Bestimmung von Aluminium in Stahl kommen H. Lilie und B. Sturzebecher[4] zu dem Ergebnis, daß die Aluminonmethode am geeignetsten ist. Eisen wird mit Thioglykolsäure getarnt. — Folgende *Arbeitsweise* wird empfohlen. Bei Aluminiumgehalten von 0—1% löst man 2 g Stahl in 40 ml Schwefelsäure (1 : 5) unter tropfenweisem Zusatz von Salpetersäure (1,4), dampft fast zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Wasser und 50 ml Salzsäure (1 : 1) auf und filtriert in einen 500 ml-Meßkolben. Nach Auswaschen des Rückstandes mit salzsäurehaltigem Wasser füllt man

[1] Analyt. Chemistry **28**, 1774—1776 (1956). Standard Oil Co, Whiting, Ind. (USA).

[2] Siehe auch J. P. Pagliassotti und F. W. Porsche, Analyt. Chemistry **23**, 198, 1820 (1951); vgl. diese Z. **136**, 351 (1952); **137**, 361 (1952/53); **153**, 144 (1956).

[3] Metallurgia (Manchester) **55**, 155—158 (1957). Brit. Iron and Steel Res. Assoc.

[4] Chem. Techn. **8**, 672—675 (1956). Amt für Material- und Warenprüfung, Prüfdienststelle 481, Halle (Saale).

das Filtrat zur Marke auf und entnimmt in einen 100 ml-Meßkolben einen aliquoten Teil von 25 ml, den man nacheinander mit 10 ml Thioglykolsäure (5 ml 97%ige Thioglykolsäure zu 100 ml verdünnen), Ammoniak bis zur Entfärbung, 5 ml 1 n Salzsäure und 30 ml Aluminonreagenslösung (Zusammensetzung nicht angegeben) versetzt. Anschließend erhitzt man zum beginnenden Sieden, kühlt sofort unter fließendem Wasser ab und füllt zur Marke auf. Nach etwa 15 min photometriert man bei 530 mμ (Filter S 53) und Quecksilberlampe gegen Wasser oder eine Blindlösung.

In Fortsetzung früherer Arbeiten[1] über die *Bestimmung kleiner Aluminiumgehalte in Stahl* teilen A. Neuberger und E. Schöffmann[2] mit, daß man die Aluminiumverluste bei dem von ihnen beschriebenen Natronlaugeverfahren von 25 auf 3% senken kann, wenn man vorher das von A. Zörner, E. Krath und H. Feucht[3] ausgearbeitete magnetische Anreicherungsverfahren anwendet. Die eigentliche Aluminiumbestimmung erfolgt photometrisch mit Eriochromcyanin. — *Arbeitsweise.* 10 g Stahlspäne werden in einem 500 ml-Erlenmeyer-Kolben bei aufgelegtem Uhrglas und mäßiger Wärme mit 45 ml Salzsäure (D 1,19) und 50 ml Wasser gelöst. Nach Zugabe von 2 ml Eisen(III)-chloridlösung (242 g $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ und 100 ml Salzsäure [D 1,19] werden mit Wasser zu 1 l gelöst) wird die heiße Lösung unter Umschwenken tropfenweise mit Ammoniak (1 + 4) bis zur bleibenden Trübung neutralisiert. Dann wird schnell zum Sieden erhitzt und anschließend werden 75 ml 0,2 n Ammoniak in 2 Portionen zugefügt, wobei dazwischen der Kolben umgeschwenkt wird. Nach weiterem Kochen von 10 min wird der Kolben sofort auf dem eingeschalteten Magneten befestigt. Hierbei muß sich der vorhandene Niederschlag innerhalb 1 min auf dem Kolbenboden so fest absetzen, daß die darüberstehende Lösung durch Kippen des Magneten dekantiert werden kann. Andernfalls sind die Umsetzungen zur Bildung einer magnetisierbaren Eisen(II)-Eisen(III)-hydroxydverbindung nicht ordnungsgemäß verlaufen und die Arbeitsbedingungen nicht genau eingehalten worden. Der magnetisch abgeschiedene Rückstand wird in 15 ml Mischsäure (2 Teile Salzsäure [D 1,19] und 1 Teil Salpetersäure [1,4]) unter Erwärmen gelöst und in einem 100 ml Meßkolben zur Marke aufgefüllt. 10 ml dieser Lösung werden unter Rühren in eine Platinschale übergeführt, die 20 ml heiße 25%ige Natronlauge und 5 ml 3%ige Wasserstoffperoxydlösung enthält, und unter weiterem Rühren 5 min gekocht. Dann wird nach den früheren Angaben (3. Verfahren)[1] weitergearbeitet, mit der Abänderung, daß statt 5 ml des Filtrates 25 ml in einen 100 ml-Meßkolben übergeführt werden, der statt 0,6 ml Salzsäure (1,12) 3 ml enthält. — Für die Eichkurve werden nach der vorstehenden Vorschrift 7 mal je 10 g eines aluminiumfreien Stahles gelöst und 6 Proben mit steigenden Mengen Aluminiumchloridlösung versetzt. Eine Probe bleibt als Blindprobe ohne Zusatz. Bei Verwendung des Zeiss-Photometers Elko II, Filter S 53 und 1 cm Schichtdicke errechnet sich der Aluminiumgehalt nach der Beziehung $\%\,Al = [(E_p - E_{bl}) \cdot 0{,}0872]/5$, wobei E_p und E_{bl} die Extinktionen von Probe und Blindwert bedeuten. H. Garschagen

Zur Kohlenstoffbestimmung in Grauguß, Stahl und anderen Proben mit sehr kleinem Kohlenstoffgehalt haben W. Koch und H. Malissa[4] das von W. Schmidts

[1] Werz, W., u. A. Neuberger: Arch. Eisenhüttenwes. **26**, 205 (1955), vgl. diese Z. **151**, 41 (1956).

[2] Arch. Eisenhüttenwes. **28**, 65—66 (1957). Niederrhein. Hütten A.-G., Duisburg.

[3] Techn. Mitt., Rheinhausen **1955**, 237.

[4] Arch. Eisenhüttenwes. **27**, 695—699 (1956). Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Düsseldorf.

und D. Baasch[1] entwickelte Leitfähigkeitsgerät zur Gasanalyse mit Erfolg verwenden können. Das Verfahren beruht auf der Messung der Leitfähigkeitsänderung einer eingestellten Natronlauge beim Einleiten kohlensäurehaltiger Gase. Es lassen sich nach den Erfahrungen der Autoren noch Mikrogramm-Mengen an Kohlenstoff (1000 μg auf $\pm$ 1%, 100 μg auf $\pm$ 3%, 50 μg auf $\pm$ 5% und 10 μg auf $\pm$ 15% genau) bestimmen. Die neue Methode gestattet auch den kinetischen Ablauf der Kohlenstoffverbrennung mit Hilfe eines Schreibgerätes zu erfassen und ermöglicht so eine Steigerung der Genauigkeit der einzelnen Analysen. K. Brodersen

W. Wepner[2] führt im Anschluß an eine frühere Arbeit[3], welche nur die Kohlenstoffbestimmung berücksichtigt, die *gleichzeitige Ermittlung kleiner Kohlenstoff- und Stickstoffgehalte im α-Eisen mittels Dämpfungsmessung* durch. Nach der beschriebenen Methode ermittelt man den Stickstoff in Gewichtsprozenten aus dem Verlustwinkel mittels der Umrechnungszahl 1,30 $\pm$ 0,04 bei 22° C. Für die Temperatur-Dämpfung-Kurve von Eisen, das nebeneinander Kohlenstoff und Stickstoff enthält, wird unter der Annahme, daß Kohlenstoff und Stickstoff sich nicht gegenseitig stören, eine Formel abgeleitet, durch die sich die Messungen befriedigend darstellen lassen. Daraus wird ein Verfahren gewonnen, aus den Dämpfungsmeßwerten den Kohlenstoff- und den Stickstoffgehalt nebeneinander zu ermitteln. Die Größe der Fehler einer solchen Ermittlung wird abgeschätzt.

H. Garschagen

Zur Bestimmung von Silicium in Ferrosilicium empfehlen E. I. Fogelson und F. S. Kazačkova[4] das photocolorimetrische Verfahren in Form des Siliciummolybdänkomplexes. Bei hochprozentigen Legierungen weichen die Ergebnisse um einige Zehntel Prozente, selten um 1% von den gravimetrisch erhaltenen ab; bei mittelprozentigen ist die Abweichung geringer. — *Analysengang*: 0,1 g der mittelprozentigen oder 0,05 g der hochprozentigen fein zerriebenen Probe und 5 g Ätznatron bringt man in einen bedeckten Eisentiegel und erhitzt auf einer kleinen, mit Asbest gepolsterten elektrischen Heizplatte 15—20 min. Nach dem Erkalten laugt man in einem 500 ml-Becherglas mit heißem Wasser aus und spült den Tiegel danach mit heißem Wasser und 200 ml heißer verdünnter Schwefelsäure (1 + 7) ab. Man erhitzt die trübe Lösung, bis sie durchsichtig geworden ist, und füllt sie dann in einem 500 ml-Meßkolben mit Wasser bis zur Marke auf. Davon verdünnt man 25 ml in einem 250 ml-Kolben mit 150 ml Wasser, setzt 10 ml verdünnte Schwefelsäure (1 + 7) hinzu und füllt mit Wasser auf 250 ml auf. Man entnimmt 4 Proben zu je 10 ml, gibt zu jeder 40 ml Wasser und zu drei Proben 5 ml einer 5%igen Ammoniummolybdatlösung; die vierte Probe dient als Blindprobe. Man läßt 3 min stehen und setzt dann allen 4 Proben 8 ml einer 3%igen Ammoniumoxalatlösung zu, die 20 ml Schwefelsäure (D 1,84) in 1 Liter enthält. Man schüttelt um, setzt jeder Probe 5 ml einer 5%igen Lösung von Mohrschem Salz zu und füllt auf 100 ml auf. Dann colorimetriert man unter Verwendung eines Rotlichtfilters. Verwendet man Salzsäure statt Schwefelsäure, so ist die Arbeitsweise die gleiche, nur benötigt man insgesamt 100 ml Salzsäure der Dichte 1,19, die man mit 3 Volumina Wasser verdünnt.

---

[1] Forschungsber. d. Wirtsch. u. Verkehrsmin. Nordrhein-Westfalen, Nr. 67 (1954).

[2] Arch. Eisenhüttenwes. **27**, 449—452 (1956). Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Düsseldorf.

[3] Wepner, W.: Arch. Eisenhüttenwes. **27**, 55 (1956) (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch. Abh. 653, u. Werkst.-Aussch. 996).

[4] Zavodskaja Laborat. **23**, 24—25 (1957) [Russisch]. Automobilwerk I. A. Lichačev, Moskau.

Bestimmung von Titannitrid in Stahl. Ja. A. Kljačko und M. M. Šapiro[1] bestimmen Titannitrid im nichtrostenden Stahl, indem sie eine Einwaage von 6—7 g Stahl elektrolytisch in einer Badflüssigkeit von wenigstens 4 l, die 15% Kochsalz und 2,5% Weinsäure enthält, bei einer Stromdichte von 0,7 A/cm² lösen und im Niederschlag der nichtmetallischen Phase nach entsprechender Behandlung Stickstoff oder Titanoxyd bestimmen. — Reines Titannitrid löst sich in Königswasser und heißer konzentrierter Schwefelsäure, dagegen ist es unlöslich in heißer konzentrierter Oxalsäurelösung und in heißer wäßriger Alkalilösung. Elektrolytisch abgetrenntes Titannitrid und auch Titancarbid lösen sich nicht in Schwefelsäure. Der elektrolytische Niederschlag löst sich auch nicht in den Gemischen, die zur Lösung nichtrostenden Stahls zwecks Stickstoffbestimmung empfohlen werden, er löst sich aber, wenn dem Aufschlußgemisch Kaliumdichromat zugesetzt wird. Bei der Nitridbestimmung aus dem Stickstoffgehalt des Elektrolytniederschlages ist es nur dann notwendig, das Titannitrid von den übrigen Begleitstoffen des Niederschlags abzutrennen, wenn in der betreffenden Stahlprobe Niob, Zirkonium, Vanadium und Aluminium anwesend sind, da diese ebenfalls beständige Nitride bilden. — *Analysengang.* Man löst die Stahlprobe nach der oben beschriebenen Methodik in 30 min elektrolytisch. Den Niederschlag trennt man in der Zentrifuge vom Elektrolysat ab; zu dem trockenen, gewaschenen Niederschlag gibt man 16 ml Phosphorsäure (D 1,83), 6 ml Schwefelsäure (D 1,84), 2 g Kaliumhydrogensulfat und 5 ml 20%ige Kaliumdichromatlösung. Man erhitzt, bis sich Nitride und Carbide gelöst haben, bestimmt dann nach der üblichen Methode Stickstoff und rechnet auf TiN um. Die auf diesem Wege erhaltenen Stickstoffwerte stimmen gut mit den nach der gewöhnlichen Methode erhaltenen überein, d. h. der gesamte Stickstoff ist als Titannitrid gebunden. — Um die Nitridmenge aus dem Titangehalt zu bestimmen, ist es notwendig, die elektrolytisch gewonnene Nitridphase vom Titancarbid und von Titanoxyden abzutrennen. Zur Zerstörung der Carbide wird mit Persulfat behandelt; Einschlüsse von Titansalzen, die sich bei der Oxydation der Carbide durch Hydrolyse bilden, kann man mit Oxalsäure in Lösung bringen. Kieselsäure, die sich durch anodische Oxydation bildet, kann durch Behandeln mit heißer 5%iger Sodalösung abgetrennt werden. Nach der Zerstörung der Carbide wird der Niederschlag abfiltriert und mit Königswasser gekocht. Dabei geht Titan aus Titannitrid in Lösung, während die Titanoxydphase nicht gelöst wird. In der Lösung wird dann Titan bestimmt und auf TiN umgerechnet. Die Werte für Titannitrid, aus dem Stickstoffgehalt des Elektrolytniederschlages und aus dem Titangehalt der Nitridphase bestimmt, stimmen gut überein. W. Böhm

Für das Bismutatverfahren zur Bestimmung des Chroms in vanadiumfreien Stählen gibt P. F. Agafonov[2] folgende *Arbeitsvorschrift:* Die Einwaage des Chromstahls (1 g bei geringem Cr-Gehalt, 0,5 g bei 3—8% Cr, 0,2 g bei 8—45% Cr) wird in 20 ml Säuregemisch (je 10 ml konz. Salz- und Salpetersäure) gelöst, dann wird mit 15 ml konz. Schwefelsäure eingedampft (bei 1 g Stahl werden nur 50—60 ml H_2SO_4 [1 : 3] zum Auflösen und Eindampfen zugegeben), bis SO_3-Nebel auftreten; man kühlt ab, verdünnt mit 100 ml heißem Wasser und setzt dann behutsam die entsprechende Menge feingepulvertes Na-Bismutat hinzu, und zwar 1,5—2 g bei < 3% Cr, 2—2,5 g bei 3—8% Cr, 2,5—3 g bei 8—25% Cr, 3—3,5 g bei 25—45% Cr. Man schüttelt um, siedet 2 min, entfernt vom Wasserbad, setzt 50 ml heißes Wasser, 15—20 ml 20%ige KCl- (oder 15%ige NaCl-) Lösung hinzu, schüttelt wieder und siedet

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 140—143 (1957) [Russisch]. Zentrales wiss. Forsch.-Inst. f. Schwarzmetallurgie.

[2] Ž. anal. Chim. **11**, 752—753 (1956) [Russisch]. (Mit engl. Zusammenfassung.) Metallurg. Werk, Slatoust.

2 min. Nach dem Abkühlen werden 5 ml konz. Phosphorsäurelösung zugegeben und das Cr mit 0,06 n Eisen(II)-maßlösung zurücktitriert (anfangs bis Schwachgelb, gegen Ende nach Zusatz von 10 Tropfen Indicator [0,2%ige Phenylanthranilsäurelösung] bis zum Verschwinden der rotvioletten Färbung). Enthält der Stahl (nicht über 1%) Vanadium, so versetzt man mit Eisen(II)-überschuß und titriert mit Permanganatlösung *tropfenweise* zurück. Bei hohem Siliciumgehalt (> 0,8%) des Stahls werden nach dem Auflösen der Probe 5 ml 4%ige NaF-Lösung zugesetzt. A. v. Wilpert

F. G. Žarovskij und E. F. Gavrilova[1] beschreiben ein *colorimetrisches Verfahren der Molybdänbestimmung in Stählen*, das auf der Extraktion des Reaktionsproduktes aus Molybdat und Phenylhydrazin mit organischen Lösungsmitteln und Messung der erhaltenen roten Farbe beruht. Die Reaktion verläuft am besten in 0,3 n schwefelsaurer Lösung unter 15 min langem Erhitzen. Die größte Farbintensität wird bei einem Mengenverhältnis von Molybdän : Phenylhydrazin = 2 : 3 erhalten. Als Extraktionsmittel eignet sich Butanol am besten, dann folgen Isoamylakohol und Isobutanol. Die Verff. verwenden für die Analysen Isoamylalkohol. Die Farbintensität ändert sich auch in 24 Std praktisch nicht. Die Trennung von Wolfram ist dadurch möglich, daß das gebildete Wolframblau mit Isoamylakohol nicht extrahierbar ist. Nach der Extraktion kann Wolfram in der wäßrigen Lösung nach der Rhodanidmethode bestimmt werden. — *Analysengang.* Man versetzt 10—12 ml der zu untersuchenden neutralen Lösung mit 8 ml einer schwefelsauren Phenylhydrazinlösung (Konzentration nicht angegeben), erhitzt 15 min und füllt im 50 ml-Meßkolben mit Wasser auf. 10 ml bringt man in einen Scheidetrichter und extrahiert 3—4 mal mit je 5 ml Isoamylalkohol. Die vereinigten Extrakte werden mit Isoamylalkohol auf 25 ml aufgefüllt und unter Verwendung eines Grünlichtfilters photometriert. W. Böhm

J. P. McKaveney und H. Freiser[2] empfehlen *zur colorimetrischen Bestimmung von Molybdän in Eisenlegierungen* die selektive Extraktion des Molybdäns aus 6 n schwefelsaurer Lösung mit Acetylaceton. Nach Zerstören der organischen Substanz durch Eindampfen mit Schwefelsäure und Salpetersäure wird dann das Molybdän nach dem von M. Kapron und P. Hehman[3] angegebenen Verfahren als Thiocyanat photometrisch bestimmt. — *Arbeitsweise.* Etwa 1 g der Probe wird in einem geeigneten Säuregemisch aufgeschlossen und nach Zugabe von Schwefelsäure bis zum Auftreten weißer Nebel eingedampft. Der Rückstand wird mit 80 ml Wasser unter Erwärmen gelöst, die Kieselsäure abfiltriert und mit 1%iger Schwefelsäure ausgewaschen, das Filtrat und die Waschflüssigkeit auf etwa 30 ml eingeengt und im 50 ml-Meßkolben zur Marke aufgefüllt. Man spült die erhaltene Lösung mit 50 ml Acetylaceton—Chloroform (1:1) quantitativ in einen 300 ml-Erlenmeyer-Kolben, schüttelt das Reaktionsgemisch 30 min (Schüttelmaschine), führt in einen Scheidetrichter über, läßt die organische Phase in einen 250 ml-Becher ab und wäscht die wäßrige Schicht mit 10 ml Chloroform. Die vereinigten Extrakte werden zur Trockne verdampft, der Rückstand mit 5 ml konz. Schwefelsäure und 10 ml konz. Salpetersäure versetzt und bis zum Auftreten dichter Schwefelsäurenebel erhitzt. Zur vollständigen Zerstörung der organischen Substanz gibt man noch einige Tropfen konz. Salpetersäure zu der rauchenden Lösung, kühlt ab, verdünnt mit 30 ml Wasser, erhitzt zum Sieden, kühlt erneut ab, spült die Lösung in einen 50 ml-Meßkolben und füllt mit Wasser zur Marke auf. Ein aliquoter Teil der erhaltenen Lösung wird im 50 ml-Meßkolben mit Schwefelsäure versetzt (die Lösung

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 143—146 (1957) [Russisch]. Staatl. Univ. „T. G. Ševčenko", Kiew.

[2] Analyt. Chemistry **29**, 290—292 (1957). University Pittsburgh, Pa. (USA).

[3] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **17**, 573 (1945); vgl. diese Z. **134**, 75 (1951/52).

soll insgesamt 2,5 ml Säure enthalten) und auf etwa 30 ml verdünnt. Man kühlt ab, fügt 5,0 ml Äthylenglykolmonobutyläther und 2,5 ml 6%ige KSCN-Lösung hinzu (nach jeder Reagenszugabe wird gut gemischt), verdünnt auf etwa 45 ml, gibt noch 2,5 ml frischbereitete 35%ige Zinn(II)-chloridlösung zu [17,5 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ werden in 12,5 ml konz. Salzsäure unter Erwärmen gelöst, die Lösung mit 12,5 ml Wasser versetzt und mit Salzsäure (1:1) auf 50 ml verdünnt], füllt zur Marke auf, läßt das Reaktionsgemisch 10 min stehen und mißt die Extinktion der erhaltenen Farbsalzlösung bei 470 mμ. An Hand einer Eichkurve wird ausgewertet. Ein Korrekturfaktor (1,04) wird angewendet, da sich unter den angegebenen Reaktionsbedingungen nur 96% des Molybdäns extrahieren lassen. Die Beleganalysen zeigen gute Übereinstimmung mit den erwarteten Werten. K. Machner

Zur Bestimmung geringer Mengen Kobalt in Stählen und Nickellegierungen wenden D. Salyer und T. R. Sweet[1] die von ihnen[2] entwickelte Methode der Isotopenverdünnung und anodischen Abscheidung an. — *Verfahren.* Eisenhaltige Legierungen, die etwa 10 mg Kobalt enthalten sollen, werden unter Erwärmen in Salzsäure, ggf. unter Zusatz von etwas Salpetersäure, gelöst. Kupferlegierungen lösen sich in Salpetersäure und wenig Salzsäure. Nach Zugabe von 10 ml einer Kobaltlösung bekannter Aktivität filtriert man von abgeschiedener Kieselsäure ab und engt das Filtrat zur Sirupdicke ein. Bei einem Eisengehalt von mehr als 5% entfernt man Eisen durch mehrmalige Ätherextraktion (Salzsäurekonzentration 6—8 n) und dampft die wäßrige Phase wieder bis zur Sirupkonsistenz ein. Man stellt mit 30%iger Natronlauge alkalisch, zentrifugiert und löst den Niederschlag nach Auswaschen mit kaltem Wasser in Eisessig gerade auf. Man filtriert von etwa ausgefallenem Mangandioxyd ab und versetzt in der Siedehitze mit der Hälfte des Volumens heißer 50%iger Kaliumnitritlösung. Der gelbe Niederschlag von Kaliumhexanitritokobaltat(III) (falls der Niederschlag nicht rein gelb oder Mangan anwesend ist, ist eine Umfällung erforderlich) wird nach 30 min abzentrifugiert, mit 5%iger essigsaurer Kaliumnitritlösung gewaschen und unter Erwärmen in 1—2 ml Schwefelsäure (1 : 9) gelöst. Ist die Lösung durch Silicium getrübt, so dampft man zur Trockne, nimmt den Rückstand in heißer, verd. Schwefelsäure auf und filtriert. Die saure Lösung wird mit 20 ml Pufferlösung, die 0,1 m an Borsäure und 0,05 m an Kaliumsulfat ist, sowie 0,5 m Natronlauge auf p_H 7—8 gebracht und 40 min mit rotierender Kathode elektrolysiert (Zimmertemperatur, 1,5—1,8 V). Nach $2^1/_2$stündigem Trocknen der Anode bei 40° C wägt man und bestimmt anschließend die Radioaktivität des Niederschlages in einem Zählrohr. Den Kobaltgehalt ermittelt man aus einer Eichkurve mit einer Standard-Kobaltlösung, deren Herstellung in früheren Arbeiten[2,3] eingehend beschrieben wurde. — Bei einem Kobaltgehalt von 0,14% beträgt die durchschnittliche Abweichung der Analysenergebnisse abs. 0,005%, bei einem Gehalt von 0,47% abs. 0,025%. H. Garschagen

Die Anwendung von Dinatriumdihydrogenäthylendiamintetraacetat(ÄDTA) im Eisenhüttenlaboratorium schildern H. L. Wengler und W. Ausel[4]. Da das Reagens eine geringe Spezifität besitzt, ist die Titration oft erst nach Abtrennung oder Maskierung möglich. — Zur Ermittlung von *CaO und MgO in Kalken und Dolomiten* wird zunächst SiO_2 abgeschieden; die dreiwertigen Metalle werden nach Oxydation mit Chlorwasser durch Äthanolamin maskiert. Durch Zusatz einer Spatelspitze Magnesiumkomplexonat wird die Erkennung des Endpunktes

[1] Analyt. Chemistry 29, 2—4 (1957). Ohio State Univ. Columbus 10, Ohio (USA).
[2] Salyer, D., und T. R. Sweet: vgl. diese Z. 154, 367 (1957).
[3] Theurer, K., und T. R. Sweet: vgl. diese Z. 150, 120 (1956).
[4] Arch. Eisenhüttenwes. 28, 7—12 (1957). Klöckner-Hüttenwerk Haspe AG.

erleichtert; der Mangangehalt der Probe darf nicht über 3 mg sein. — Bei *Hochofenschlacken und Sintern* wird der nach dem Abrauchen der abgeschiedenen Kieselsäure verbleibende Rückstand mit $KHSO_4$ aufgeschlossen und zur Hauptmenge gegeben. Größere Mengen Kupfer und Zink müssen mit KCN maskiert werden. Oxalat- und Acetationen, die oft vorliegen, erschweren die Erkennung des Endpunkts; bei einiger Übung ist die Titration aber trotzdem möglich. — *Phosphat im Thomasmehl* wird als $MgNH_4PO_4$ ausgefällt. Nach dem Lösen des Niederschlags in Salzsäure wird das Magnesium komplexometrisch titriert und daraus auf den PO_4-Gehalt geschlossen. Dabei werden zunächst rund 90% des Magnesiums in saurer Lösung mit ÄDTA umgesetzt; dann wird bei p_H 8,3—8,5 zu Ende titriert. — Der *freie Kalk in Schlacken und im Thomasmehl* kann direkt in der Calciumsaccharat- oder -glyceratlösung erfaßt werden. — *Fluorwasserstoff* wird nach Zugabe von Überchlorsäure mit Wasserdampf abdestilliert, in Natronlauge aufgefangen, die Lösung wird mit einem Überschuß eingestellter $CaCl_2$-Lösung versetzt und mit ÄDTA-Lösung zurücktitriert. — Um *Blei im Stahl* zu bestimmen, wird es als Sulfat gefällt und in Magnesiumkomplexonat gelöst. Die in Freiheit gesetzten Mg^{2+}-Ionen werden dann mit 0,01 m ÄDTA-Lösung titriert, wobei ein Blindwert ermittelt werden muß. — Zur Analyse des *Nickels in Stählen* wird mit Dimethylglyoxim gefällt. Der Niederschlag wird in wenig Salzsäure gelöst und dann bei p_H 11 gegen Murexid als Indicator titriert. — Bei dem verwendeten Titriergerät wird die Lösung von unten durch Streulicht beleuchtet, wodurch die Erkennung des Umschlags sehr erleichtert wird. Ferner ist ein Rührwerk und eine Meßkette zur Bestimmung des p_H-Wertes eingebaut. Es wird empfohlen, dem Murexid Naphtholgrün B und Bromkresolgrün zuzusetzen. Das Wasser ist durch Ionenaustauscher zu entsalzen; die Vorratsgefäße bestehen zweckmäßig aus Kunststoff. G. Denk

Nickellegierungen. E. K. Jaycox und B. E. Prescott[1] berichten über *die spektrochemische Analyse von Nickellegierungen zur Herstellung von Kathoden für thermische Ionenemission mit einem Graphit-Metall-Lichtbogenverfahren.* Die spektrochemische Analyse dieses Kathodenmaterials ist wegen der Bedeutung der Spurenbestandteile für seine Emissionseigenschaften besonders wichtig. Die Verff. verwenden folgendes *Analysenverfahren.* Etwa 10 mg Analysenmaterial werden in einer vorgeformten unteren Trägerelektrode aus hochgereinigtem Graphit gegen einen Graphitstift aus gleichem Material im Gleichstromdauerbogen von 250 Volt und 16,5 A angeregt. Die Analysenelektrode wird als Anode geschaltet. Die Beleuchtung erfolgt so, daß nur Licht aus dem mittleren Teil des Lichtbogens in den Spektrographen gelangt. Die Elektroden selbst werden abgeblendet. Als Bezugselement für die quantitative Bestimmung von *Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Si, Ti* dient Nickel mit den Referenzlinien 4288,01 Å und 2834,55 Å. Die Auswertung erfolgt nach dem üblichen Verfahren mit chemisch analysierten Standardproben über Eichkurven. Der mittlere Fehler der Bestimmungen wird zu ± 5,8% angegeben. J. van Calker

Zur Bestimmung von 0,001—0,005% Kohlenstoff in gereinigtem Schwefel verwenden F. Fehér und K.-H. Sauer[2] die Messung der Leitfähigkeitsdifferenz einer verdünnten Lauge vor und nach dem Einleiten der Verbrennungsgase. Die Apparatur ist von W. Koch und H. Malissa[3] beschrieben. Zur vollständigen Entfernung der Schwefeloxyde aus den Verbrennungsgasen vermischt man die Probe mit der 10fachen Menge an Bleidioxyd, leitet die Verbrennungsgase durch eine auf —50° C gekühlte Waschflasche mit H_2O_2/H_2SO_4 und durch einen Austauscher. Die Verff.

[1] Analyt. Chemistry **28**, 1544—1547 (1956). Bell Telephone Lab., Murray Hill, N.J.
[2] Z. Naturforsch. **12b**, 65 (1957). Univ. Köln.
[3] Arch. Eisenhüttenwes. **27**, 695 (1956); vgl. diese Z. **157**, 61 (1957).

kündigen an, daß sie ihre Erfahrungen bei der Kohlenstoffbestimmung in nach den verschiedenen Methoden gereinigten Schwefelpräparaten mitteilen wollen.
K. Brodersen

Kleine Chlormengen in Zink- und Cadmiumelektrolyten bestimmen S. I. Ivanova und P. N. Kovalenko[1] durch potentiometrische Titration mit Quecksilber(II)-nitratlösung. Als Indicatorelektrode dient Quecksilber, an dem sich das Potential schnell einstellt. Vergleichelektrode ist ein Kalomelhalbelement. Die Brücke wird mit gesättigter Natriumnitratlösung gefüllt. Bei dem minimalen Chlorgehalt von 0,5 mg/l beträgt der Fehler in Abhängigkeit von der Konzentration der Elektrolytlösung 0,44—1,3%. Von den gravimetrisch erhaltenen Werten weichen die potentiometrischen Resultate um nicht mehr als ± 0,84% ab. Die Bestimmung ist in 15 bis 25 min auszuführen. Bei kleinem p_H-Wert werden etwas zu kleine, bei hohem etwas zu große Werte erhalten. Bei den p_H-Werten der Zinkelektrolyte ist der Fehler klein. Es stören nicht 120 g/l Zink, 15 g/l Mangan, 2 mg/l Kupfer, 80 mg/l Cadmium, 6 mg/l Antimon.
W. Böhm

Bei der Analyse von Beizbädern für Aluminium und dessen Legierungen schalten F. Nesh und E. C. Haas[2] eine Behandlung mit einem Ionenaustauscher ein, um mit dessen Hilfe den Gehalt an Natriumsulfat zu bestimmen. — *Vorschrift.* 5 ml der Beizbadlösung werden auf 250 ml verdünnt und davon 25 ml durch eine Austauschersäule mit 40 g Amberlite IR-100 filtriert. In einer anderen Probe von 25 ml titriert man die Salpetersäure bis zu p_H 3,5 (oder bis zum Umschlag von Methylorange) und dann weiter bis p_H 7 (oder bis zum Umschlag von Phenolphthalein) den Gehalt an Aluminiumsalz. Die Summe der beiden Werte wird von dem Wert für den Durchlauf, in dem man die freigemachten Säuren titriert, subtrahiert; die Differenz liefert den Wert für den Gehalt an Natriumsulfat. Das Verfahren arbeitet unter Vermeidung der gravimetrischen Bestimmungen schnell ohne Einbuße an Genauigkeit, wie Beleganalysen zeigen.
R. Klement

Die Analyse von Eisenbeizlösungen hat K. Mukaewaki[3] genauer untersucht. Zur Bestimmung der *freien Schwefelsäure* werden 3 Methoden (gravimetrisch, volumetrische Messung des entwickelten CO_2 und acidimetrische Titration) verwendet. Die acidimetrische Titration mit NaOH-Lösung kann durch Verwendung eines Mischindicators (Bromkresolgrün-Methylrot oder Methylenblau-Methylrot) in ihrer Genauigkeit gesteigert werden. Eisen muß dabei mit Fluorid maskiert werden. Die Genauigkeit beträgt 2%, der Zeitbedarf für eine Bestimmung 15 bis 20 Minuten. Der *Eisen(II)- und Eisen(III)-gehalt* wird nach der üblichen manganometrischen Methode bestimmt.
K. Brodersen

Die Wassergehalte von rauchender Salpetersäure können an Hand der im nahen Infrarot bei 1,423 μ gelegenen Wasserabsorptionsbande spektralphotometrisch bestimmt werden. L. White jr. und W. J. Barrett[4] benutzen dazu ein modifiziertes Beckman-DU-Spektralphotometer. Es ist mit einer PbS-Zelle als Empfänger mit einer 300 Hz-Modulation und einem entsprechend abgestimmten Verstärker ausgerüstet. Zur Verbesserung des Signal-Rauschverhältnisses wird der Austrittsspalt verkleinert auf dem Empfänger abgebildet. Die Form der Spezialküvetten ist im Original abgebildet. Im Gegensatz zu chemischen Wasserbestimmungen tritt bei diesem spektralphotometrischen Verfahren auch das infolge

[1] Zavodskaja Laborat. 22, 1428—1429 (1956). Staatl. Univ. Rostow (UdSSR).
[2] Analyt. Chemistry 28, 2034 (1956). New York Naval Shipyard, New York.
[3] Jap. Analyst 5, 446—449 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Nippon Tokushu Steel Tube Co., Ltd. (Japan).
[4] Analyt. Chemistry. 28, 1538—1542 (1956). South, Res. Inst., Birmingham Ala.

Selbstdissoziation der Salpetersäure nach: $2HNO_3 \rightleftharpoons NO_2^+ + NO_3^- + H_2O$ gebildete Wasser in Erscheinung. Das obige Gleichgewicht wird wegen der Reaktion: $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2 \rightleftharpoons NO^+ + NO_3^-$ auch durch das in der rauchenden Salpetersäure vorhandene Stickstoffdioxyd bzw. Distickstofftetroxyd beeinflußt, deren Gehalte bei der Auswertung der Messungen ebenso wie die Selbstdissoziation bzw. deren Gleichgewichtskonstante zu berücksichtigen sind. Demgegenüber ist die Reaktion: $H_2O + HNO_3 \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_3^-$ kaum von Bedeutung. Für die Gleichgewichtskonstante K der Selbstdissoziation fanden die Verff. in einem ausführlich diskutierten Näherungsverfahren den Wert $K = 5 \cdot 10^{-5}$, mit dessen Hilfe die experimentellen Befunde sehr gut wiedergegeben werden. Dieser Wert dient auch zur Ermittlung der Korrekturen, mit deren Hilfe der photometrisch gemessene Gesamtwassergehalt auf den sogenannten „chemischen" Wassergehalt (d. i. der der chemischen Bestimmung zugängliche Gehalt) reduziert wird. Die Größe dieser Korrekturen hängt naturgemäß von den NO_2-Gehalten ab, die gesondert zu bestimmen sind. Die Korrekturen werden mit steigendem Gesamtwasser- und NO_2-Gehalt kleiner (s. graph. Darstellung im Original). Der Gesamtwassergehalt ist unter den oben angegebenen apparativen Bedingungen (Schichtdicke = 5 mm) und bei Gehalten bis zu 6% Wasser und bis zu 10% NO_2 linear mit der gemessenen Extinktion E verknüpft: % Gesamtwasser $= 4{,}74 \cdot E - 0{,}58$. Bei höheren NO_2-Gehalten (12—17% NO_2) ist die Selbstdissoziation zu vernachlässigen. Dann gilt folgende Gleichung: % „chemisches" Wasser $= 5{,}00 \cdot E - 0{,}67$. Die Verschiedenheit der Koeffizienten beider Eichgleichungen kommt möglicherweise durch die Umsetzung von NO_2 mit Wasser zu salpetriger Säure und Salpetersäure zustande. — Der mittlere Bestimmungsfehler ist mit 0,1% H_2O angegeben. H. Specker

Explosivstoffe. J. Grodzinski[1] verwendet das etwas abgeänderte Verfahren von W. W. Becker[2] zur *Bestimmung des Stickstoffgehaltes von Sprengstoffen durch Titration mit Eisen(II)-Titan(III)* zur Untersuchung von *Nitrocellulose* und *rauchlosen Pulvern*. Als Lösungsmittel dient eine Mischung von Eisessig und Essigsäureanhydrid, Bromwasserstoffsäure wird getrennt zugesetzt. Das Essigsäureanhydrid soll das aus der Fe^{II}-Lösung stammende Wasser binden, um eine vorzeitige Fällung während der Reduktion zu vermeiden. Die Ergebnisse sind bis auf ± 0,02% N_2-Gehalt reproduzierbar und stimmen mit den nach der Devardamethode und anderen nitrometrischen Methoden erhaltenen Werten überein. — *Arbeitsweise.* 0,10—0,15 g einer fein gemahlenen (40 mesh) und 24 Std im Vakuumexsiccator getrockneten Probe werden in der Reduktionsflasche (vgl. [2]) mit 30 ml Eisessig und 30 ml Essigsäureanhydrid und einigen Carborundumteilchen 30 min magnetisch gerührt, bis die Probe vollständig gelöst ist. Dann verbindet man mit dem Kühler, leitet CO_2 hindurch, fügt 3 ml Salzsäure hinzu und führt die mit $FeCl_2$-Lösung gefüllte 10 ml-Tropfpipette ein. — Zur Bereitung der $FeCl_2$-Lösung werden 400 g $FeCl_2 \cdot 4\,H_2O$ in 750 ml Wasser und etwa 100 ml 37%iger Salzsäure gelöst und nach Zugabe von etwa 5 g Fe-Pulver 10—15 min auf dem Wasserbad erhitzt, bis alles Fe^{III} reduziert ist. Man filtriert, sättigt mit CO_2 und bewahrt unter CO_2 auf. — Die Reduktion der Probe geschieht mit einer Geschwindigkeit von 20—30 Tropfen/min, wobei die Temperatur allmählich ansteigt. Anschließend fügt man 2 ml Bromwasserstoffsäurelösung (10 ml 40%ige Bromwasserstoffsäure + 90 ml Salzsäure, 1,19) hinzu und erhitzt weitere 15 min zum Sieden. Nach Zugabe von 15 ml Salzsäure und 60 ml mit CO_2 gesättigtem Wasser erhitzt man nochmals 2—3 min, bis die Lösung sich gelbbraun färbt. Unter verstärktem CO_2-Strom kühlt man mit kaltem Wasser und titriert unter magnetischem Rühren mit 0,2 n

[1] Analyt. Chemistry **29**, 150—152 (1957). Ministry of Defence, Tel Aviv (Israel).
[2] Becker, W. W., Ind. Engng. Chem., an. Edit. **5**, 152 (1933); vgl. diese Z. **99**, 379 (1934).

$TiCl_3$-Lösung. Kurz vor Erreichen des Endpunktes fügt man 10 ml 20%ige NH_4SCN-Lösung hinzu und titriert bis zum Verschwinden der Rotfärbung. Die Blindprobe soll 0,1 ml Ti-Lösung nicht überschreiten. $\% N_2 = (S—B) \cdot N \cdot 0{,}4669/g$ Probe; S = ml verbrauchte Ti-Lösung, B = ml für die Blindprobe verbrauchte Ti-Lösung, N = Normalität der Ti-Lösung. HILDEGARD PLUSKAL

Zur raschen Bestimmung der organischen Substanz in Böden oder organischen Düngerproben verwendet L. TÖRÖK[1] statt der Dennstedtschen trockenen Verbrennung die nasse Oxydation mit dem Reagens nach D. D. VAN SLYKE und J. FOLCH[2] im Apparat von R. M. MCCREADY und W. Z. MCHASSID[3] und leitet das gebildete Kohlendioxyd in eine Bariumhydroxydlösung, deren elektrischer Widerstand vor und nach der Absorption gemessen wird. Zur Absorption des Kohlendioxyds und Messen des Widerstandes dient ein genau beschriebener und abgebildeter Apparat. Da die Genauigkeit der Messung eine höchstens 2%ige Bariumhydroxydlösung erfordert, in welcher aber die Absorption des Kohlendioxyds nur langsam erfolgt, ist die Vorschrift genau einzuhalten. Die Eichkurve wird mit bekannten CO_2-Mengen (aus reinem Kaliumhydrogencarbonat) bereitet. Von homogenisiertem Dünger werden 40—50 mg, von Bodenproben 0,5—1 g eingewogen. Die Methode ist auch zur *Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes organischer Verbindungen* geeignet. J. PLANK

Um Spuren von Wolfram und Molybdän im Boden bestimmen zu können, entwickelt A. A. NORTH[4] eine Feldmethode, bei der die Probe zunächst durch eine Oxydationsschmelze aufgeschlossen wird. Im wäßrigen Auszug wird dann in aliquoten Teilen W und Mo mit Toluol-3,4-dithiol (= Dithiol) bestimmt. Der blaugrüne Wolframkomplex wird bei etwa 100° C aus konz. salzsaurer, $SnCl_2$-haltiger Lösung mit Isoamylacetat extrahiert, der gelbgrüne Molybdänkomplex bei 20—25° C aus verdünnt salzsaurer Lösung. Die Mengen werden durch visuellen Vergleich mit Standardlösungen ermittelt. Zusatz von Kerosin verhütet Verdampfungsverluste. Mit der Methode können 4—400 ppm W und 1—100 ppm Mo erfaßt werden. — *Ausführung. Wolfram.* 0,25 g der Probe (80 mesh) schmelzt man mit 1,25 g eines Gemisches aus 5 Teilen Na_2CO_3, 4 Teilen NaCl und 1 Teil KNO_3 im Ni-Tiegel, gibt nach dem Erkalten 3 ml heißes Wasser hinzu und läßt über Nacht stehen. Dann spült man die Mischung in ein graduiertes Reagensglas, verdünnt auf 5 ml, erhitzt 10 min im Wasserbad und läßt 5 min stehen. Anschließend pipettiert man 0,5 ml der überstehenden klaren Lösung in ein 16×150 mm-Reagensglas, gibt 5 ml Zinn(II)-chloridlösung (10 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ mit konz. Salzsäure zu 500 ml aufgelöst) hinzu, erhitzt 4 min im Wasserbad, versetzt mit 0,5 ml Reagenslösung (s. u.), schüttelt wiederholt, erhitzt 15 min weiter, versetzt nach dem Abkühlen mit 0,5 ml wasserhellem Kerosin und mischt. Durch Vergleich der Farbintensität mit Standardlösungen von $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (100 μg W/ml) gegen einen weißen Hintergrund ermittelt man die Menge W in der Probe. — *Molybdän.* Von der analog aufgeschlossenen und behandelten Probe pipettiert man 2 ml der überstehenden klaren Lösung in einen Scheidetrichter, versetzt mit 2 ml Hydroxylammoniumchloridlösung (2,5 g + 10 ml H_2O + 90 ml konz. Salzsäure) und nach dem Abkühlen auf 20—25° C mit 0,6 ml Reagenslösung, schüttelt und läßt nach 15 min die wäßrige Phase abfließen. Zum organischen Teil gibt man 4 ml konz. Salzsäure und vergleicht nach

[1] Agrokém. és Talajtan **5**, 257—265 (1956) [Ungarisch]. (Mit deutscher Zusammenfassung.) Forsch. Inst. f. Agrochemie, Budapest.

[2] J. biol. Chemistry **136**, 509 (1940); vgl. diese Z. **132**, 147 (1951); **134**, 464 (1951/52).

[3] Ind. Eng. Chem., anal. Edit. **14**, 525 (1942).

[4] Analyst **81**, 660—668 (1956). Chem. Res. Lab., Teddington, Middx. (England).

dem Absitzen der wäßrigen Schicht den gelbgrünen Molybdänkomplex mit Standardlösungen (s. u.). — Zur Darstellung des Reagenses schmelzt man 1 g Dithiol bei 30—40° C und löst es in 100 ml Isoamylacetat. — Die Molybdänstandardlösung mit 100 μg Mo/ml erhält man aus 0,075 g MoO_3, welches man in einigen ml 1 n Natronlauge löst, dann mit Wasser verdünnt, eben ansäuert und mit 1 n Salzsäure auf 500 ml bringt. G. Denk

Eine Schnellmethode zur Bestimmung des Nitratstickstoffs im Dünger bei Anwesenheit von Ammoniak und Harnstoff beschreiben R. M. Engelbrecht und F. A. McCoy[1]. Die Methode eignet sich besonders zur Nitratbestimmung in *Kunstdüngern*, da Na^+, K^+, Cl^-, SO_4^{--} und PO_4^{---} nicht stören. Reine Nitratlösungen lassen sich auf $\pm$ 0,3% genau bestimmen. Man versetzt entsprechend der bekannten Arbeitsweise von Pelouze und Fresenius mit einem Überschuß an eingestellter Eisen(II)-sulfatlösung und titriert den Eisenüberschuß mit Permanganatlösung zurück. Um den störenden Einfluß von Harnstoff auszuschalten, setzt man der Lösung vor Zugabe der Eisen(II)-lösung 5 g NaCl zu. Die Ergebnisse der Nitratbestimmung betragen dann 97,9 $\pm$ 0,7%. Um den Fehler zu kompensieren, multipliziert man mit dem Korrektionsfaktor 1,022. Der Korrektionsfaktor ist entbehrlich, wenn der Leerversuch unter Zusatz von 1 g Harnstoff und 5 g Natriumchlorid durchgeführt wird. — *Ausführung.* 25 ml der Probelösung, die nicht mehr als 0,3 g NO_3^- enthalten sollen, werden in einem 250 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 25 ml 1,0 n Eisen(II)-sulfatlösung versetzt und nach Zugabe von 20 ml konz. Schwefelsäure und Verschließen des Kolbens zum Sieden erhitzt. Nach 5 min wird die orangefarbene Lösung in 1 Liter kaltes Wasser gegossen, der Erlenmeyer-Kolben 2 mal mit dest. Wasser nachgespült; es wird sofort mit 0,5 n Kaliumpermanganatlösung zurücktitriert. Man läßt eine Blindbestimmung, die an Stelle der Probelösung 25 ml dest. Wasser enthält, mitlaufen. K. Brodersen

Zur schnellen mechanischen Extraktion von Pflanzenstoffen für analytische Zwecke konstruierte K. Vukov[2] einen Apparat, welcher aus einem schnellaufenden Motor (8—14000 Umdrehungen) besteht, an dessen senkrecht stehender verlängerten Achse Messer befestigt sind, welche in dem angeschlossenen Behälter befindliches Material zerstückeln. Der Behälter wird durch einen Bajonettverschluß befestigt, unter dem Deckel ist eine Sprühscheibe angebracht, wodurch die aufspritzenden Tropfen zurückfließen. Für größere Stoffmengen wird ein größerer Behälter angeschlossen, in welchem die Achse exzentrisch eintaucht. Der Apparat wird zur *Bestimmung des Zuckergehaltes von Zuckerrüben* und bei der *Untersuchung von Lebensmitteln* mit Erfolg verwendet. J. Plank

Für das Insecticid Gusathion (Bayer 17147) teilt O. Wollenberg[3] Verbesserungen zu dem von O. Wollenberg und G. Schrader[4] veröffentlichten colorimetrischen Bestimmungsverfahren mit. Die Reagentien sind haltbarer und die Werte besser reproduzierbar, wenn in methanolischer statt in stark essigsaurer Lösung gearbeitet wird. — 5 ml einer Lösung mit 2—10 mg Wirkstoff in 100 ml Eisessig-Methanol werden mit 1 ml Phenyl-α-naphthylamin-Lösung (250 mg mit Methanol auf 50,0 ml), 3 ml Wasser, 0,5 ml 2 n Perchlorsäure und 0,2 ml Quecksilber(II)-acetatlösung (100 mg in genau 5 ml Methanol lösen) versetzt und 30 min im Wasserbad bei 50° C digeriert. Nach Abkühlen wird die Extinktion bei 570 mμ bestimmt. Die Reagentien sind täglich frisch anzusetzen. W. Fischer

---

[1] Analyt. Chemistry **28**, 1619—1621 (1956). Monsanto Chemical Co., El Dorado, Ark. (USA).

[2] Magyar Kémikusok Lapja **11**, 257—258 (1956) [Ungarisch].

[3] Angew. Chem. **68**, 581 (1956). Farbenfabrik Bayer A.G., Werk Elberfeld.

[4] Angew. Chem. **68**, 41 (1956); vgl. diese Z. **153**, 378 (1956).

Analyse von Tabakrauch. D. A. Buyske, P. Wilder jr. und M. E. Hobbs[1] berichten über *die Bestimmung flüchtiger organischer Monocarbonsäuren im Tabakrauch* mit Hilfe der Säulen- und Papierchromatographie. — *Arbeitsweise.* Die Zigaretten werden wie früher[2] angegeben gelagert. Dann läßt man 500 Zigaretten von einem automatischen Raucher in einem vorgeschriebenen Rhythmus bis auf eine bestimmte Länge abbrennen und kondensiert den Rauch bei —70° C in 5 hintereinandergeschalteten Kühlfallen, die in ein Gemisch aus Kohlendioxyd und Äthanol getaucht sind. Man löst das Kondensat in 200 ml Äther und extrahiert sofort 5 mal mit je 100 ml 0,5%iger wäßriger Natronlauge. Die vereinigten Extrakte werden mit 24 n Schwefelsäure auf p_H 8,0 eingestellt, im Vakuum auf 50 ml eingeengt, durch Zugabe einer gesättigten Weinsäurelösung auf p_H 2,5 gebracht und anschließend einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Destillat (1 l) wird mit 0,3 n Natronlauge neutralisiert (p_H 7,0) und im Vakuum zur Trockne verdampft. Die säulenchromatographische Trennung wird nach der von G. B. Corcoran[3] empfohlenen Methode mit Hilfe von 3 verschiedenen Säulen an säuregewaschener Kieselsäure durchgeführt. Stationäre Phase ist wäßrige 2 m Glycinlösung, die mit konz. Salzsäure oder Natronlauge auf einen selektiven p_H-Wert eingestellt wird (p_H 2,0 für Ameisen-, Essig- und Propionsäure; p_H 8,7 für Butter-, Isobutter-, Benzoe-, Valerian-, Isovalerian- und Capronsäure; p_H 10,0 für Heptyl-, Capryl-, Nonyl- und Caprinsäure). Man mischt sorgfältig 22 ml der vorbereiteten Glycinlösung mit 25 g Kieselsäure, verreibt das Gemisch mit Chloroform und beschickt die Säule (⌀ 2,0 cm) bis zu einer Höhe von 20 cm. Ein aliquoter Teil der vorbereiteten Probe (Natriumsalze der abdestillierten Monocarbonsäuren von 50—150 Zigaretten) wird in 0,8 ml 2 m wäßrigem Glycin gelöst, auf den gewünschten p_H-Wert eingestellt, mit 1 g säuregewaschener Kieselsäure verrührt und mit 0,5 ml Chloroform zu einer gallertartigen Masse verrieben, die quantitativ auf die Säule gebracht, mit einem Glasstab festgedrückt und mit einer Filterpapierscheibe abgedeckt wird. Man wäscht die Probe nacheinander 3 mal mit je 2 ml Chloroform in die Säule und entwickelt durch aufeinanderfolgende Zugabe von jeweils 200 ml einer 1-, 10- und 25%igen Lösung von 1-Butanol in Chloroform [zur vollständigen Elution der Buttersäure wird die entsprechende Säule (p_H 8,7) zusätzlich mit 150 ml der 25%igen 1-Butanollösung entwickelt] bei einem Druck von 15—20 cm Quecksilbersäule, um eine Fließgeschwindigkeit von 5 ml/min zu erhalten. Die einzelnen 5 ml-Fraktionen werden nacheinander mit 0,010 n methanolischer Natronlauge im Stickstoffstrom unter Verwendung von Bromthymolblau als Indicator titriert. Um titrierbare Mengen Heptyl-, Capryl-, Nonyl- und Caprinsäure zu erhalten, wird mit einer größeren Einwaage der vorbereiteten Probe (entsprechend 300 Zigaretten) eine Gruppentrennung bei p_H 8,7 in der beschriebenen Weise durchgeführt. Die Fraktion mit den genannten Monocarbonsäuren (0—190 ml) wird mit Natronlauge neutralisiert, im Vakuum zur Trockne verdampft und wie oben angegeben weiterbehandelt. Der Nachweis der einzelnen Säuren wird mit Hilfe eines Kontrollchromatogramms geführt (man trennt ein Säuregemisch bekannter Zusammensetzung und ähnlicher Konzentrationsverhältnisse in der beschriebenen Weise). — Für papierchromatographische Untersuchungen werden die den einzelnen Säuren entsprechenden Fraktionen eingeengt, angesäuert und einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Destillat wird mit Ammoniak alkalisiert und auf ein geeignetes Volumen eingedampft. Jeweils 10—20 μg der einzelnen Säurefraktionen werden auf Filterpapier (Whatman Nr. 1) aufgetragen. Man entwickelt aufsteigend bei

[1] Analyt. Chemistry **29**, 105—108 (1957). Duke Univ., Durham, N.C. (USA).

[2] Buyske, D. A., und Mitarb.: Analyt. Chemistry **28**, 910 (1956); vgl. diese Z. **156**, 212 (1957).

[3] Analyt. Chemistry **28**, 168 (1956); vgl. diese Z. **154**, 61 (1957).

Raumtemperatur unter Verwendung von 1-Butanol-Wasser-Propylamin (100 : 15 : 1) als beweglicher Phase über eine Laufzeit von 16 Std. Die bei 100° C getrockneten Chromatogramme werden in eine 0,1%ige Lösung von Ninhydrin in Chloroform getaucht und mit äthanolischer Kupfernitratlösung besprüht[1]. Man erhält purpurgefärbte Flecke auf weißem Hintergrund. An Hand eines Kontrollchromatogramms wird ausgewertet. Nachstehend sind die R_f-Werte und in Klammern die bei den entsprechenden p_H-Werten erhaltenen Elutionsvolumen der einzelnen Verbindungen genannt: Ameisensäure 0,23 (295—380 ml); Essigsäure 0,27 (150—250 ml); Propionsäure 0,39 (35—80 ml); Buttersäure 0,50, Isobuttersäure 0,52 (490—710 ml); Benzoesäure 0,59 (425—480 ml); Valeriansäure 0,61, Isovaleriansäure 0,61 (300 bis 420 ml); Capronsäure 0,67 (210—300 ml); Heptylsäure 0,70 (390—500 ml); Caprylsäure 0,74 (220—300 ml); Nonylsäure 0,80 (100—150 ml); Caprinsäure 0,85 (30—70 ml). Buttersäure und Isobuttersäure sowie Valerian- und Isovaleriansäure konnten weder papier- noch säulenchromatographisch nach der beschriebenen Methode getrennt werden. Die Isosäuren werden jedoch auf Grund ihrer infraroten Absorptionsspektra nachgewiesen und quantitativ bestimmt. Wegen Einzelheiten in der Zusammensetzung des Rauchs der untersuchten Zigarettentabake kann auf eine Tabelle in der Originalarbeit verwiesen werden. K. Machner

D. A. Buyske, J. M. Flowers jr., P. Wilder jr. und M. E. Hobbs[2] beschreiben den *Nachweis von Glutaminsäure (I), Glutamin (II), Nicotinsäure (III) und Nicotinsäureamid (IV) in Zigarettenrauch.* Man trennt die nach einem von Verff. früher veröffentlichten Standardverfahren[3] gewonnene amphotere Phase von Zigarettenrauch auf einer in H^+-Form gebrachten Dowex 50-Säule durch Eluieren mit 2 n Salzsäure, wobei 6 ninhydrinpositive Fraktionen erhalten werden. Bei der papierchromatographischen Entwicklung mit den Systemen Phenol-Wasser (7 : 3), n-Butanol-Essigsäure-Wasser (40 : 10 : 50) und Methyläthylketon-Propionsäure-Wasser (75 : 25 : 30) zeigt in allen drei Fällen Fraktion 1 den R_f-Wert von I (0,27; 0,22; 0,30), Fraktion 2 den von II (0,56; 0,12; 0,23). Wird Fraktion 2 mit 1 n Salzsäure 1 Std lang auf 100° C erhitzt, so zeigt das Hydrolysenprodukt die R_f-Werte von I. Durch Vergleich der Extinktionen der Ninhydrinfärbungen mit denen von I- bzw. II-Lösungen bekannter Konzentration läßt sich der Gehalt an I und II quantitativ ermitteln. Zur Identifizierung von III und IV löst man den in Aceton-Kohlensäureschnee kondensierten Zigarettenrauch in Äther und schüttelt diese Lösung 3 mal mit 2%iger Salzsäure aus. Die sauren Auszüge bringt man mit Natronlauge auf p_H 10 und schüttelt nunmehr 2 mal mit dem gleichen Volumen Äther aus, wodurch Pyridinalkaloide entfernt werden. Dann neutralisiert man die wäßrige Phase, in der III und 90% von IV verblieben sind und engt sie auf ein geringes Volumen ein. Mit diesem Konzentrat führt man auf mit Natriumcitrat gepuffertem Whatman Nr. 1-Papier (p_H 6,3) die Chromatographierung durch, wobei ein Gemisch von III und IV als Bezugschromatogramm mitläuft. Die den Bezugssubstanzen entsprechenden Flecke schneidet man aus, extrahiert sie im Soxhlet-Apparat mit 80%igem Äthanol, dampft die Extrakte zur Trockne ein und testet die Rückstände mikrobiologisch mit Lactobacillus arabinosus 8014. K. Söllner

Über einige Komponenten der Gasphase von Zigarettenrauch. R. J. Philippe und M. E. Hobbs[4] dehnten zur Ergänzung der früher gemachten Angaben über die

[1] Keston, A. S., S. Underfriend und M. Levey: J. Amer. chem. Soc. **69**, 3151 (1947).

[2] Science (Lancaster, Pa.) **124**, 1080—1081 (1956). Univ. Durham, N. C. (USA).

[3] Buyske, D. A., u. Mitarb.: Analyt. Chemistry **28**, 910 (1956); vgl. diese Z. **156**, 212 (1957).

[4] Analyt. Chemistry **28**, 2002—2006 (1956). Duke Univ., Durham, N. C. (USA).

Zusammensetzung der Gasphase von Zigarettenrauch[1] ihre Untersuchungen auf zwei weitere Tabakkompositionen aus. Die bereits beschriebenen Untersuchungsmethoden wurden beibehalten. Der kondensierbare Anteil des Rauchs wurde durch Auffangen bei verschiedenen Temperaturen zwischen —160° und —15°C in 6 (bei der Tabakmischung) bzw. 8 Fraktionen (bei türkischen Zigarettentabaken) zerlegt. Mit Hilfe einer UR-Absorptions-Kompensationstechnik konnten nunmehr auch Butan, Isobutylen, Benzol, Toluol, Furan und 2-Methylfuran im Rauch im Ultrarotspektrum nachgewiesen und quantitativ bestimmt werden. Die einzelnen Untersuchungsergebnisse sind ausführlichen Tabellen der Originalarbeit zu entnehmen. K. Machner

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Zur quantitativen Bestimmung von kleinen Kupfer- und Zinkmengen in Injektionslösungen von Casein-Hydrolysaten geben B. Kakáč, M. Šmíd u. R. Přibil[2] eine neue polarographische Methode mit folgender *Arbeitsvorschrift* an: 50 ml Hydrolysat werden mit 2 ml 1%iger wäßriger Lösung von Natriumdiäthyldithiocarbaminat (DDCNa — mit Sodalösung auf p_H 8—8,5 eingestellt —) im Schütteltrichter durchgemischt. Nach Bildung der Cu- und Zn-Komplexe (20 min) wird 3 mal mit je 25 ml Äthylacetat extrahiert. Die vereinigten Auszüge werden mit 9 ml Wasser und 1 ml Quecksiber(II)-chloridlösung versetzt, die 4,061 g $HgCl_2$ je 500 ml enthält (6 mg Hg^{2+} je ml), und zum Ablauf der Verdrängungsreaktion (Bildung des Quecksilberkomplexes auf Kosten des Cu- und Zn-Komplexes) 3 min geschüttelt. Die wäßrige, Cu- und Zn-haltige Schicht, wird abgenommen und mit der wäßrigen Schicht vereinigt, die bei erneutem Ausschütteln der Acetatschicht mit 5 ml Wasser erhalten wird. Gelöstes Äthylacetat wird durch Absaugen im Wasserstrahlpumpenvakuum bei 50°C entfernt. Nach Zugabe von 5 ml 5n Salzsäure, 4 ml 12,5n Ammoniaklösung und 0,25 ml 0,5%iger Gelatinelösung wird auf 25 ml aufgefüllt und von 0 V an polarographiert. Mit Eichaufnahmen wird Kupfer an der negativeren Stufe bei $E_{1/2} = -0{,}52$ V, Zink an der Stufe bei $E_{1/2} = -1{,}48$ V gegen die gesättigte Kalomelelektrode bestimmt. Die Stufenhöhen sind der Konzentration linear proportional bis zu einem Metallgehalt von 600 μg je 25 ml. K. Cruse

Die komplexometrische Quecksilberbestimmung haben N. Iritani, T. Tanaka und E. Sakai[3] auf *pharmazeutisch wichtige Quecksilberverbindungen* wie *Quecksilber(II)-chlorid, Quecksilber, Quecksilber(I)-chlorid, Quecksilberoxyd* und ein *Gemisch aus Quecksilber und Quecksilberamidochlorid* mit Erfolg angewendet. Die Verff. versetzen mit einem Überschuß an Ammoniak-Ammoniumchlorid-Pufferlösung und titrieren die nach vorübergehender Fällung entstandene klare Lösung direkt mit eingestellter Äthylendiamintetraacetatlösung, die eine bekannte Menge an Magnesiumsalz enthält. Die Titration wird durch Chlorionen nicht gestört. Durch Zugabe von Methylrot zum Indicator wird der Farbumschlag am Äquivalenzpunkt deutlicher sichtbar. Die Genauigkeit der Bestimmung von Quecksilber(II)-chlorid z. B. liegt zwischen + 0,09 und + 0,33%. K. Brodersen

Die Bestimmung von Fluorid in Arzneimitteln wird von E. H. Vogelenzang[4] auf Grund der Farbänderung des roten Zirkoniumalizarinkomplexes

[1] Osborne, J. S., S. Adamek und M. E. Hobbs: Analyt. Chemistryy **28**, 211 (1956); vgl. diese Z. **153**, 376 (1956).

[2] Pharmazie **11**, 778—781 (1956). Inst. Pharmaz., Biochem. Akad. Wiss., Prag.

[3] J. pharmac. Soc. Japan **76**, 1068—1070 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zusammenfass. refer.) Coll. Pharmac., Oshika, Shizuoka (Japan).

[4] Pharmac. Weekbl. **91**, 905—910 (1956) [Holländisch]. Rijksuniv. Leiden.

colorimetrisch durchgeführt. Der Zirkoniumalizarinkomplex, der wahrscheinlich ZrO^{2+} und Alizarinsulfonsäure im Molverhältnis 1 : 1 enthält, besitzt bei 510 mμ ein Absorptionsmaximum mit der molaren Extinktion 5000. Von störenden Ionen (Phosphat, Sulfat, Thiosulfat, Arsenat, Oxalat, organische Oxysäuren) wird das Fluor durch Destillation der Probe mit Schwefelsäure abgetrennt. — *Zirkonylalizarinlösung.* Je 5 ml einer Zirkoniumnitratlösung [man löst 800 mg $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ in Wasser, gibt einige Tropfen Salpetersäure zu und verdünnt auf 100 ml] und einer alkoholischen Lösung von Natriumalizarinsulfonat [man löst 100 mg $C_{14}H_5O_2(OH)_2SO_3Na \cdot H_2O$ in 20 ml Wasser, und verdünnt mit Äthylalkohol auf 100 ml] werden mit 90 ml Wasser versetzt. — *Ausführung.* Man löst 1 g der Arzneimittelprobe in 15 ml Wasser und 10 ml konz. Schwefelsäure und destilliert. 10 ml des Destillates werden mit 1 ml 4n Salzsäure und 1,5 ml der vorbereiteten Zirkonylalizarinlösung versetzt. Bei Anwesenheit von Fluorid ist ein Farbwechsel zu beobachten, der um so stärker ausfällt, je höher der Fluorgehalt der Probe ist. Zum Farbvergleich werden 10 ml einer Lösung, die 5 μg Fluor/ml enthält, mit den oben angegebenen Reagensmengen versetzt. Die Probe gilt als „fluorfrei", wenn die Probelösung nach 5 min keine stärkere Gelbfärbung zeigt als die Vergleichslösung.

K. Machner

Anwendung der Schaumkraftzahl zur Beurteilung von Zahnreinigungsmitteln. O. Meyer[1] kommt auf Grund einer eingehenden Überprüfung zu dem Schluß, daß die nach der Methode von H. Wehle[2] bestimmte Schaumkraftzahl kein geeignetes Mittel zur Beurteilung der Zahnreinigungsmittel ist. Unter den von Wehle angegebenen Bedingungen liegt die Schaumgrenze häufig außerhalb der Skala, ist also nicht ablesbar, auch eine Herabsetzung der Einwaage liefert keine Zahlen, die die wirkliche Qualität des Produktes beurteilen lassen. Eine Möglichkeit, das Schaumbildungsvermögen zur Beurteilung zu benutzen, besteht nach Meinung des Verfassers darin, daß man die Einwaage bestimmt, bei welcher die Schaumgrenze unter den von Wehle angegebenen Arbeitsbedingungen gerade unter die 100 ml-Marke zu liegen kommt. Man erhält dann eine Güteskala etwa der folgenden Art: Schaumgrenze ablesbar bei einer Einwaage von über 6 g untauglich, 5—6 g ungenügend, 3—4 g genügend, 1—2 g gut, unter 1 g sehr gut. A. Kurtenacker

Eine einfache und zuverlässige Methode zur Bestimmung des Gehaltes an ätherischem Öl in Kamillenblüten beschreiben H. Dorn und A. Götz[3]. In einem 1 Liter-Kolben destilliert man 20 g zerkleinerte Kamillenblüten unter Zusatz von genau 0,5 ml wassergesättigtem Xylol mit 500—600 ml Wasser in das graduierte Rohr eines der bekannten Öl-Bestimmungsapparate. Nach Ablesen des Volumens des restlos übergegangenenGemisches aus Xylol und ätherischem Öl (m) errechnet sich der Prozentgehalt p der Droge nach der Gleichung: $p = (m - 0{,}5) \cdot 0{,}938 \cdot 100/20$ (0,938 = mittleres spez. Gewicht des Kamillenöles). K. Söllner

Zur polarographischen Chloralbestimmung verwenden J. Barlot und C. Albisson[4] die kathodische Reduktion des Oxims und arbeiten nach folgender *Methode:* Die Probe wird zur Verhinderung von Polymerisationen in 50%igem Methanol gelöst, das völlig frei von Formaldehyd ist (1—1,5 g je Liter). Die etwa 100 mg entsprechende Menge ($\approx$ 10 ml) wird zur Oximbildung mit 10 ml 1 n Hydroxylaminsulfatlösung 30 min am Rückfluß im Sieden gehalten, nach dem Abkühlen mit insgesamt 50 ml KCl-HCl-Pufferlösung von p_H 2 in einen 100 ml-Meßkolben gespült, mit 5 ml 2%iger „Blanose"-Lösung versetzt und mit Wasser aufgefüllt. Die

[1] Pharmazie **11**, 735—736 (1956). Frankfurt a. d. Oder.
[2] Pharmazie **11**, 135 (1956); vgl. diese Z. **153**, 228 (1957).
[3] Dtsch. Apotheker-Ztg. **1956**, 1075. Medardus-Apoth., Oldenburg.
[4] Chim. analytique **38**, 313—315 (1956). Poudrerie Nationale, Toulouse (Frankr.).

Lösung wird dann direkt nach Behandeln mit an Wasser-Methanol gesättigtem Stickstoff polarographiert. Das Polarogramm zeigt zwei Stufen, deren erste bei $E_{1/2}$ = — 0,55 V der Reduktion zum Dichlorid entspricht. In zweiter Stufe erst erfolgt die Reduktion zum Amin ($E_{1/2}$ = — 1,20 V). Ausgewertet wird der Schnittpunkt der Anstiegsgeraden der 1. Stufe mit der rückwärts verlängerten Diffusionsstromgeraden dieser 2. Stufe. Die Höhe dieses Schnittpunkts über dem Grundstrom ist der Konzentration linear proportional. Die Methode wird als besonders genaue Schnellmethode bezeichnet. K. Cruse

Zur Bestimmung von Nitrofurfurylidenaminohydantoin in Furadantintabletten (Boehringer) hat J. Blažek[1] eine polarographische Schnellmethode ausgearbeitet, die auf der Reduktion der Nitrogruppe beruht. Die fein zerriebenen Tabletten (100 mg Wirkstoff entsprechend) werden hierzu in 100 ml 0,1 m Natriumcitratlösung (p_H 7,6) aufgenommen und gut durchgeschüttelt. Nach dem Absetzen werden 2 ml der klaren Lösung mit 2 ml Wirkstoff-Standardlösung in 0,1 m Natriumcitratlösung (2 mg des Wirkstoffs entsprechend) versetzt und mit 0,1 m Citratlösung auf 10 ml aufgefüllt. Nach Beseitigen des Sauerstoffs mit Stickstoff (5 min) wird von —0,2 V an polarographiert und mit dem Polarogramm einer Standardprobe verglichen. Die Höhe der zwischen —0,2 und —0,8 V liegenden gut ausgebildeten Stufe ist der Hydantoinkonzentration im Bereich von 10—40 mg-% linear proportional. K. Cruse

Barbitursäurederivate. L. Levi und Ch. E. Hubley[2] untersuchten mit Hilfe der UR-Spektralanalyse das *purpurrote kristalline Addukt*, das Barbiturate bei der Reaktion nach J. J. L. Zwikker[3] mit wäßriger Kupfersulfat-Pyridinlösung bilden. Die Verff. bestätigen durch die Spektren die Annahme von Zwikker[3], daß die Komplexbildung durch Reaktion der enolisierten CO-Gruppe des Barbiturats in 2-Stellung mit dem positiven Kupfer-Pyridinkomplex zustande kommt. In den UR-Spektren erscheinen nach der Reaktion statt der ursprünglichen drei CO-Banden im Bereich von 1700 cm^{-1} nur 2 Banden; außerdem erfahren die NH-Banden im Bereiche von 3250—3050 cm^{-1} durch die eingetretene Enolisierung eine Schwächung. Durch die vorangehende Fällung als Barbiturat-Kupfer-Pyridinkomplex eignen sich die UR-Spektren der Komplexe besser zur Identifizierung der einzelnen Barbiturate als die von C. J. Umberger und G. Adams[4] vorgeschlagenen direkten UR-Spektren der Barbiturate. Die Abscheidung des Komplexes erfolgt von 100 μg Barbiturat aufwärts. — *Darstellung der Komplexverbindung.* Eine gewogene Probe von 10 mg Barbiturat wird in 1 ml 50%igem wäßrigem Pyridin gelöst und mit Wasser auf 10 ml verdünnt. Aliquote Teile zu 1,0, bzw. 0,5, 0,1 und 0,05 ml werden mit 0,1 bzw. 0,05, 0,01 und 0,005 ml Kupfersulfat-Pyridinreagens [10 g Kupfersulfat, gelöst in 100 ml Wasser/Pyridin (1 : 1)] versetzt. Beim Stehen fällt allmählich die kristallisierte Komplexverbindung aus; die Abscheidung erfolgt bei p_H 6,81 binnen 3 min, bei p_H 7,99 binnen 1 Woche. — *UR-Analyse.* Einige Milligramme der obigen Komplexverbindung werden zu einem feinen Pulver zerrieben und mit raffineriertem Erdöl (Nujol) aufgeschlämmt. Ein Teil dieser Suspension wird zwischen 2 Natriumchloridplättchen aufgetragen und hiervon ein UR-Spektrum im Bereiche von 4000—650 cm^{-1} (2,5—16,0 μ) aufgenommen. Bezüglich der Auswertung vergleiche man die im Original abgebildeten Spektren zahlreicher Barbiturat-Komplexe und Barbiturate. G. Kainz

[1] Pharmazie **11**, 777—778 (1956). Staatsanst. Arzneimittelkontrolle, Prag (ČSR).

[2] Analyt. Chemistry **28**, 1591—1605 (1956). Dptm. Nation. Health, Welfare und Defence Res. Board, Ottawa, Ont. (Canada).

[3] Pharmac. Weekbl. **68**, 975 (1931).

[4] Analyt. Chemistry **24**, 1309 (1952); vgl. diese Z. **141**, 203 (1954).

Über die Analytik der Barbiturate (B), insbesondere ihre Bestimmung in pharmazeutischen Zubereitungen berichten C. Stainier, Ch. Lapière und S. de Tiège-Robinet[1]. — *Isolierung und Reinigung.* Man extrahiert die Arzneimittel zunächst entweder mit Äther-Chloroformgemischen oder mit Alkalilösungen. Die letzte Methode ist besonders für die Aufarbeitung von *Pillen* und *Tabletten* zweckmäßig, wobei man in Anwesenheit von Stearinsäure Calciumhydroxydlösung zusetzt, um unlösliches Calciumstearat zu erhalten. *Suppositorien* löst man in Benzol oder Petroleum und schüttelt die organische Lösung mit Alkalien, vorzugsweise mit Kalkwasser aus. Nach dem Ansäuern der alkalischen Auszüge nimmt man die Barbiturate in Äther oder Choroform auf und dampft die von Wasser befreiten Lösungsmittel ab. Den in Alkalihydrogencarbonatlösung aufgenommenen Abdampfrückstand befreit man durch mehrfaches Ausschütteln mit Äther von etwa anwesenden organischen Säuren oder anderen Beimengungen. In Anwesenheit von Sulfonamiden behandelt man das Analysenmaterial in schwach schwefelsaurer Lösung mit p-Dimethylaminobenzaldehyd, wodurch sie blockiert werden und bei der nachfolgenden Ausschüttelung mit Äther nicht von diesem aufgenommen werden. Im Original sind zahlreiche weitere, spezielle Reinigungsmethoden angeführt. — *Qualitativer Nachweis.* Die B reagieren in den meisten Fällen positiv mit Millons-, Denigès- und Quecksilberacetat-Reagens. Außerdem lassen sich nachstehende Reaktionen durchführen: *Reaktion von* Parri: Man löst einige cg B in 2 ml Methanol, gibt 2 Tropfen methanolische 3%ige Kobaltnitratlösung und 2—3 Tr. 10%iges methanolisches Ammoniak zu. Bei Anwesenheit von B erfolgt Violettfärbung; Zwikker-*Reaktion*: Bei Zusatz eines geringen Überschusses einer Mischung von 0,5 ml Pyridin, 4 ml 10%iger Kupfersulfatlösung und 5 ml Wasser zu der wäßrigen B-Lösung bildet sich ein violetter Niederschlag. c) *Xanthydrolreaktion:* Nach 1 min langem Erhitzen einer Lösung von 0,05 g B in 0,5 ml Eisessig mit 0,1 g Xanthydrol entsteht beim Abkühlen ein kristalliner Niederschlag. Da Sulfonamide teilweise die gleichen Reaktionen geben, überzeugt man sich von deren Abwesenheit durch einen Diazotierversuch. — *Papierchromatographische Trennung:* Hierfür sind besonders die Systeme Toluol-Essigsäure-Wasser, Chloroform oder n-Butanol-Ammoniak, sowie ammoniakgesättigte Alkohole geeignet. Im Original werden zahlreiche Sonderfälle besprochen. — *Quantitative Bestimmung:* Diese läßt sich wahlweise durch Titration in wäßriger oder wasserfreier Lösung durchführen. In wasserfreier Lösung titriert man mit Lithiummethylat in Benzol (eingestellt mit einer Lösung von 0,5 g Benzoesäure in 10 ml Dimethylformamid) unter Verwendung von Thymolblau oder Thymolphthalein als Indicator. Durch potentiometrische, argentometrische oder mercurimetrische Titration auch in wäßrigem Medium sowie mit Hilfe colorimetrischer oder spektrophotometrischer Methoden ist die Analyse ebenfalls durchführbar. Die umfangreiche Arbeit enthält zahlreiche Anwendungsbeispiele und 53 Literaturzitate. K. Söllner

Zur Bestimmung von Barbituraten bei Gegenwart von β-Methyl-β-äthyl-glutarimid hat A. S. Curry[2] das sonst übliche spektrophotometrische Verfahren[3] umgearbeitet, da die genannte Verbindung im angegebenen Meßbereich (240—255 mμ) eine beträchtliche Absorption zeigt. Es wird daher empfohlen, β-Methyl-β-äthyl-glutarimid durch Hydrolyse in 0,5 n natronalkalischer Lösung aus der Probe zu entfernen. Die Hydrolyseprodukte haben weder in saurer noch in alkalischer Lösung eine nennenswerte Absorption bei 240 mμ. Die Probelösung wird 2 Std auf 38° C erwärmt. Unter

[1] Ann. pharmac. franç. **14**, 384—398, 476—492 (1956).

[2] J. Pharmacy Pharmacol. **9**, 102—104 (1957). Home Office Forensic Sci. Lab., Harrogate (England).

[3] Broughton, P. M. G.: Biochemic. J., **63**, 207 (1956); vgl. diese Z. **157**, 146 (1957).

diesen Bedingungen werden nur geringe Mengen der meisten Barbiturate hydrolysiert. Die Bestimmung kann anschließend in üblicher Weise durchgeführt werden.

Ein Schema für den Nachweis einiger Barbitale hat M. A. Robles[1] ausgearbeitet. Die Untersuchungen erstrecken sich auf die nachstehend genannten Verbindungen: 1. mit einer Cyclohexenylgruppe: *Cyclobarbital* (*Phanodorm*), *Hexobarbital* (*Evipan*). 2. mit einer Phenylgruppe: *Phenobarbital* (*Luminal*), *Heptobarbital* (*Rutonal*), *Methylphenobarbital* (*Prominal*). 3. mit einer Allylgruppe: *Allobarbital* (*Dial*), *Aprobarbital* (*Allylisopropylbarbitursäure*), *Sandoptal* (*Allylisobutylbarbitursäure*). 4. *Barbital* (*Veronal*), *Butobarbital* (*Soneryl*), *Proponal* (*Dipropylbarbitursäure*), *Pentobarbital* und *Pentothiobarbital* (*Pentothal*). — Der Nachweis der einzelnen Barbitale wird mit Hilfe der Vanillin-Schwefelsäurereaktion, der Reaktionen auf die Phenylgruppe und N-Methylgruppe sowie einer mikrochemischen Reaktion nach F. Lüdy-Tenger[2] durchgeführt. Zur Reaktion mit Vanillin-Schwefelsäure werden in einem trockenen Reagensglas 50 mg der Probe mit 50 mg Vanillin und 15 Tr. konz. Schwefelsäure versetzt. Man verstopft das Glas und erhitzt 5—10 min im kochenden Wasserbad. Barbitale mit der Cyclohexenylgruppe (A) geben ein violettbraunes Reaktionsprodukt, die anderen Verbindungen (B) eine gelbe bis rotbraune Farbsalzlösung. Nach Zugabe von 2 ml absolutem Alkohol entsteht bei Barbitalen der Gruppe A eine blaugefärbte trübe Flüssigkeit, während man bei Verbindungen der Gruppe B entweder eine farblose bis schwachblaue Flüssigkeit (B_I) (Phenobarbital, Methylphenobarbital, Heptobarbital, Butobarbital, Barbital und Proponal) oder (B_{II}) ein grünblaues (Allobarbital), violettes (Aprobarbital, Allylisobutylbarbitursäure) bzw. blaues (Pentobarbital, Pentothiobarbital) Reaktionsprodukt erhält. Wird anschließend mit 2 ml Wasser verdünnt und läßt man das Reaktionsgemisch 15 min stehen, können die Barbitale der Gruppe B_{II} auf Grund unterschiedlicher Farbreaktionen identifiziert werden: Allobarbital: Man erhält eine grünblaue Flüssigkeit, die beim Stehen rotviolett wird. Aprobarbital: Nach einiger Zeit fällt ein gefärbter Niederschlag aus, die überstehende Flüssigkeit ist blau. Sandoptal: Man erhält sofort eine grüne klare Flüssigkeit. Pentobarbital: Nach einiger Zeit fällt ein gefärbter Niederschlag aus, die überstehende Flüssigkeit ist rotviolett. Pentothiobarbital: Man erhält nach einiger Zeit eine blauviolette klare Flüssigkeit. — Zur Unterscheidung der Barbitale von Gruppe A werden 50 mg der Probe in 2 ml 4n Natronlauge gelöst und das gebildete Methylamin in eine Vorlage (2 ml 0,1n Salzsäure) abdestilliert. Die salzsaure Lösung wird mit 3 Tr. Tetrachlorchinonlösung in konz. Alkohol (1 : 100) versetzt. Man stellt mit 0,1n Natronlauge genau auf p_H 5—6 ein. Bei Anwesenheit von Hexobarbital in der Probe entsteht sofort eine violette Farbverbindung. Zum Farbvergleich wird eine Blindwertbestimmung durchgeführt. Der Nachweis der Barbitale der Gruppe B_I wird folgendermaßen ausgeführt: a) 10 mg der Probe werden mit 1 ml konz. Schwefelsäure und 5 Tr. Formalin vorsichtig erwärmt. Bei Anwesenheit von Phenobarbital, Methylphenobarbital oder Heptobarbital in der Probe entsteht eine weinrote Farbverbindung. b) 10 mg der Probe werden mit 50—100 mg Kaliumnitrat und 1 ml konz. Schwefelsäure 10 min im kochenden Wasserbad erwärmt. Man kühlt ab und verdünnt mit Wasser. Bei Anwesenheit von Phenobarbital, Methylphenobarbital oder Heptobarbital in der Probe entsteht ein gelber Niederschlag, der sich nach Zugabe von überschüssigem Ammoniak mit intensiv gelber Farbe löst. Die weitere Unterscheidung der einzelnen Barbitale von Gruppe B_I erfolgt mikrochemisch mit dem von Lüdy-Tenger beschriebenen Reagens (3 ml 9%ige $FeCl_3$-Lösung + 1 ml 25%ige Salzsäure + 3 g Kaliumjodid + 3 ml Wasser). Man erhitzt 10—20 mg der

[1] Pharmac. Weekbl. **92**, 41—46 (1957) [Holländisch]. Univ. Amsterdam (Holland).
[2] Pharmac. Acta Helvetiae **19**, 385 (1944).

Probe mit 0,5 ml der Reagenslösung bis zum Auftreten violetter Joddämpfe, läßt das Reaktionsgemisch 30 min stehen (dabei bildet sich ein kristalliner Niederschlag) und identifiziert die einzelnen Verbindungen mikroskopisch auf Grund der unterschiedlichen Kristallformen, die in der Originalarbeit abgebildet sind.

K. Machner

Die konduktometrische Titration von Sulfonamiden (S-A) in nichtwäßriger Lösung nach C. Gh. Macarovici[1] beruht auf der Tatsache, daß diese Zwitterionen bilden, deren Gleichgewicht durch den Zusatz der Titrierlösung ständig verschoben wird. Man löst soviel des S-A-Präparates in Aceton oder Alkohol, daß 10 ml der Lösung 0,05—0,15 g der zu bestimmenden Substanz enthalten. Bestimmt man dann die Änderung der Leitfähigkeit der Lösung nach Zusatz gemessener kleiner Mengen von 1 n oder 0,1 n Natronlauge und trägt die erhaltenen Werte in ein Koordinatensystem ein, so zeigt die Kurve zwei Knicke (Inflexionspunkte), aus deren Lage die dem vorgelegten S-A äquivalente Menge Natronlauge abgelesen werden kann. Die Arbeit ist eine Zusammenfassung von sechs, von Verf. u. Mitarb. in An. Acad. R. P. R. 1949—1950 veröffentlichten Berichten. Sie enthält umfangreiche theoretische Erläuterungen mit zahlreichen Titrationsdiagrammen.

K. Söllner

Zur Bestimmung von Nipagin und anderen Estern der p-Hydroxybenzoesäure in Arznei- und Lebensmitteln schlägt A. Leandro-Montes[2] nach der Besprechung der verschiedenen Nachweis- und Bestimmungsmethoden folgende *Methode* als die günstigste vor. 5 ml der Probe werden mit 5 ml 1 n NaOH-Lösung am Rückflußkühler verseift. Nach dem Abkühlen versetzt man in einem Gefäß mit 2 ml 5 n Schwefelsäure und 10 ml Äthyläther. Man schüttelt leicht und wäscht dann die Ätherextrakte mit verd. Schwefelsäure. Man engt in Gegenwart von 20 ml 10%iger Natriumcarbonatlösung ein. Der alkalische Extrakt wird mit Wasser auf 100 ml in einem Meßkolben aufgefüllt. Zur Bestimmung gibt man 2 oder 3 ml dieser Lösung in einen 50 ml-Kolben und füllt mit Wasser auf 5 ml auf. Man fügt 10 ml 10%ige Na-Carbonatlösung und 3 ml Reagenslösung zu. Man läßt 30 min ruhen und mißt dann die Extinktion bei 600 mμ. Der Nipagingehalt wird einer Eichkurve entnommen. Die mittlere Abweichung beträgt 2,14%. In 2—10 g der Probe können 20 μg Nipagin gut bestimmt werden. — *Reagenslösung.* In 700 ml Wasser löst man 100 g $NaWO_4 \cdot 2H_2O$ und 25 g $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ und fügt 50 ml 85%ige Phosphorsäure und 100 ml konz. Salzsäure zu. Man erhitzt 10 Std am Rückfluß gibt 150 g Lithiumsulfat, 50 ml Wasser und einige Tropfen Brom zu, entfernt den Überschuß an Brom, kühlt ab und füllt mit Wasser auf 1 Liter auf.

Irmgard Pfitzer

Ein chromatographisches Verfahren zur Bestimmung von Menthol in Pfefferminzöl beschreiben S. K. Hamarneh, M. I. Blake und C. E. Miller[3]. *Chromatographiersäule.* In eine mit einer Glasfritte versehene Pyrexröhre von 10 mm Innendurchmesser und 300 mm Länge bringt man 9,5 g analysenreine, mit Chloroform (Chlf) angeschlämmte Kieselsäure, wobei die Bildung von Luftblasen vermieden werden muß. Nach dem Ablaufen des überschüssigen Chloroforms wäscht man nochmals mit 10 ml dieses Lösungsmittels nach. Die Säule hat dann eine Höhe von 220 mm und läßt in der Minute 0,1 ml Flüssigkeit durchlaufen. Sie bleibt bis zum Gebrauch völlig mit Chlf gefüllt. — *Standardkurve für Menthol.* Man löst 6 Proben Menthol zwischen 6 und 75 mg Gewicht in je 25 ml Chlf und verdünnt je 1 ml

[1] Rev. Chim. (Bucarest) **1**, 79—92 (1956). Univ. Cluj (Rumänien).

[2] An. Asoc. quím. argent. **44**, 82—89 (1956).

[3] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **45**, 713—716 (1956). North Dakota Agricult. College, Fargo (USA).

dieser Lösungen wieder mit Chlf auf 25 ml. Je 1 ml dieser Verdünnungen versetzt man in einer Glasstopfenflasche mit 5 ml Farbreagens (nach U.S. Pharmacopoeia frisch bereitete Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehyd), schüttelt 1 min kräftig und bestimmt nach 2stündigem Stehen die Extinktion der inzwischen rot gewordenen Lösungen mit einem photoelektrischen Colorimeter unter Vorschaltung von Grünfilter (500—570 mμ). Die gefundenen Werte liegen bis zu einer Konzentration von 0,13 mg Menthol/ml auf einer Geraden. — *Ausführung.* Man verdünnt die dem oben angegebenen Mentholgehalt entsprechende Menge Pfefferminzöl mit Chlf auf 25 ml, verdünnt 1 ml dieser Lösung nochmals mit Chlf auf 25 ml und bringt von dieser Verdünnung 1 ml auf die Spitze der Chromatographiersäule, nachdem aus dieser der Chlf-Überschuß durch Abtropfen entfernt worden ist. Dann wäscht man die Säule mit Chlf nach und sammelt 6mal je 10 ml Eluat. Mit je 1 ml der Eluate verfährt man, wie oben beschrieben. Die Färbungen treten zumeist bei der 2. und 3. Partie des Durchlaufes auf; ihre Extinktionen werden addiert und der aus der Standardkurve entnommene Wert mit dem Verdünnungsfaktor 6,250 multipliziert. Menthylacetat bleibt von der Kieselsäure adsorbiert und wird somit durch das Verfahren nicht mit erfaßt. K. Söllner

Phenothiazinderivate. H. Thieme[1] hat das von P. Dubost und S. Pascal[2] zur *photometrischen Bestimmung von Largactil* (*Megaphen, Propaphenin*) angegebene Verfahren, das auf der mit konz. Schwefelsäure entstehenden Rotfärbung beruht, auf die Bestimmung der *übrigen therapeutisch verwendeten Phenothiazinderivate* ausgedehnt. Die Untersuchungen erstrecken sich auf *Latibon, Casantin, Thiantan; Atosil, Prothazin; Dibutil, Rodipal; Padisal und Pacatal.* Zum Aufstellen der Eichkurven werden jeweils 5 ml der wäßrigen Lösungen mit Konzentrationen von 1—15 mg-% Phenothiazinderivat mit 5 ml 94%iger Schwefelsäure versetzt, gut gemischt und bei Raumtemperatur 1 Std stehengelassen. Anschließend wird die Extinktion unter Verwendung von 1 cm-Küvetten und eines Grün- bzw. Blaugrünfilters im Pulfrich-Photometer gemessen. Vergleichslösung ist ein Gemisch aus 94%iger Schwefelsäure und Wasser (1 : 1). Im Bereich von 1—15 mg-% folgen die Kurven dem Lambert-Beerschen Gesetz. — Bei der Bestimmung von Phenothiazinderivaten in Arzneifertigwaren werden Ergebnisse erhalten, die mit den titrimetrisch ermittelten Werten (Titration mit 0,05 n Silicowolframsäure) gut übereinstimmen[3]. K. Machner

Die volumetrische Bestimmung von Diäthylstilbendiol und Diäthylstilbendioldipropionat (Syntestrin) führt I. Gyenes[4] bromatometrisch, oder in wasserfreiem Lösungsmittel durch Titration mit Kaliummethylat aus. Auf Grund einer Untersuchung des zeitlichen Verlaufs der Bromierung werden die Bedingungen der bromatometrischen Bestimmung wie folgt festgelegt: Die 5—6 mg *Diäthylstilbendiol* enthaltende alkalisch-wäßrige Lösung wird mit 10 ml 0,1 n Kaliumbromatlösung, 300 mg Kaliumbromid und 8 ml 25%iger Schwefelsäure versetzt und in verschlossenem, mit sirupöser Phosphorsäure gedichtetem Jodzahlkolben 25 ± 2 min im Dunklen aufbewahrt. Dann werden Kaliumjodid und Stärke zugegeben und das freie Jod mit Natriumthiosulfatlösung gemessen. 1 ml 0,1 n $KBrO_3 \sim 2{,}235$ mg Diäthylstilbendiol; die Genauigkeit beträgt ± 0,3%. — Zur Bestimmung in wasserfreiem Medium wird das Lösungsmittel (Aceton-Pyridin-Methanol; 70 + 30 + 2 ml) mit 1 ml 1%igem Azoviolett in Chlorbenzol versetzt und mit 0,1 n Kaliummethylat-

[1] Pharmazie **11**, 725—726 (1956). Univ. Leipzig.

[2] Ann. pharmac. franç. **11**, 615 (1953); vgl. diese Z. **145**, 452 (1955).

[3] Weitere Mitteilungen von H. Thieme, vgl. diese Z. **156**, 223, 224 (1957).

[4] Magyar Kémiai Folyôirat **62**, 242—244 (1956) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.-fass.) Chem. Fabr. G. Richter, Budapest.

lösung auf Blauviolett neutralisiert. 100—125 mg Substanz werden in einem 50 ml-Meßkolben im neutralisierten Lösungsmittel gelöst und Anteile von 10—20 ml mit Kaliummethylat werden zur stahlblauen Farbe titriert. 1 ml Maßlösung ~ 13,417 mg Diäthylstilbendiol: die Genauigkeit beträgt ± 0,5%. — Zur bromatometrischen *Bestimmung von Syntestrin* werden 72—82 mg in 20 ml Eisessig gelöst, 10 ml 0,1 n Kaliumbromatlösung, 0,5 ml Schwefelsäure 1:1 und 300 mg Kaliumbromid werden zugegeben. Im verschlossenen Jodzahlkolben bleibt die Lösung im Dunkeln 80—83 min. Syntestrin verbraucht in dieser Zeit 4 Äquivalente Brom. Das freie Brom wird jodometrisch bestimmt. Ein Abweichen von 5 min von der Bromierungszeit verursacht einen Fehler von 1%. 1 ml 0,1 n $KBrO_3$-Lösung ~ 9,513 mg Syntestrin; die Resultate sind auf ± 0,5% genau. J. Plank

Die Bestimmung von Riboflavin in pharmazeutischen Produkten ist Gegenstand einer Untersuchung von L. Brealey und D. A. Elvidge[1]. Nach Erörterung von bestehenden Verfahren und deren Nachteilen schlagen die Verff. eine spektrophotometrische Differenzmethode vor, bei der das zu bestimmende Riboflavin zunächst mit Natriumdithionit zur Leukoverbindung reduziert und bei 445 mμ photometriert wird. Bei Einleiten von Sauerstoff wird aus der Leukoverbindung wieder Riboflavin erhalten, dessen Absorption ebenfalls bei 445 mμ gemessen wird. Die Differenz der Absorptionswerte ist ein Maß für den Gehalt an Riboflavin. In der Originalarbeit sind die Absorptionskurven der ursprünglichen Lösung, der reduzierten sowie der oxydierten Lösung von Tabletten, Multivitaminkapseln, von flüssigen Vitaminpräparaten sowie von natürlich vorkommenden riboflavinhaltigen Materialien aufgezählt. Demnach stören Farbstoffe, die üblicherweise bei pharmazeutischen Riboflavinzubereitungen verwendet werden, nicht. Der optimale Arbeitsbereich der Methode liegt bei 10—20 μg Riboflavin je 1 ml Lösung. Die Analysenergebnisse bei der Untersuchung von Hefe stimmen gut mit den nach der mikrobiologischen Methode erhaltenen Zahlen überein. Gegenüber dem fluorimetrischen Verfahren ist die neue Methode weniger empfindlich, was aber bei der Untersuchung pharmazeutischer Produkte ohne Bedeutung ist. — *Arbeitsweise.* Die Probe wird in Phosphatpuffer von p_H 4 aufgenommen, so daß in 1 ml Lösung 10 μg Riboflavin enthalten sind, und mit 0,1 ml einer 5%igen wäßrigen Natriumdithionitlösung versetzt. Man füllt dann auf 20 ml auf, läßt 1 min stehen und mißt die Extinktion bei 445 mμ. Nach Durchleiten von Luft läßt man wieder 1 min stehen und photometriert bei 445 mμ. Die Differenz der beiden Extinktionswerte wird mit derjenigen verglichen, die mit gewogenen Mengen Riboflavin unter denselben Bedingungen erhalten wird. G. Kainz

Für die quantitative Bestimmung von Isoniazid (INH) neben PAS-Natrium in pharmazeutischen Präparaten führen B. W. Mitchell, E. A. Haugas und C. S. McRoe[2] dessen Reduktion mit kupferaktiviertem Zink durch. Man übergießt in einem 1 l-Kolben 10 g Zinkpulver mit 25 ml Wasser und 10 ml 25 g/v%iger Kupfersulfatlösung und schüttelt, bis die überstehende Flüssigkeit nahezu farblos geworden ist. Dann dekantiert man und wäscht den Rückstand 3 mal mit je 25—50 ml Wasser aus. Nun setzt man etwa 5 g (genau gewogen) des Medikamentes, das einen INH-Gehalt zwischen 50 und 150 mg haben soll, zu, übergießt mit 400 ml 2,5 g/v%iger Kaliumhydroxydlösung und destilliert unter Vorlage von 25 ml 0,1 n Schwefelsäure 100—150 ml ab. Mit Methylrot-Methylenblau als Indicator titriert man mit 0,05 n Natronlauge zurück. 1 ml 0,1 n Schwefelsäure entspricht 0,006858 g INH, das nach dieser Methodik noch in Anwesenheit von 5 g PAS-Na mit befriedigender Genauigkeit erfaßt werden kann. K. Söllner

[1] J. Pharmacy Pharmacol. 8, 885—894 (1956). Boots Pure Drug Co., Ltd. (Engld.).
[2] J. Pharmacy Pharmacol. 9, 42—45 (1957).